

Zur Theorie der
korrelierten
Adsorbat – Substratbewegung

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig – Maximilian – Universität
München

Vorgelegt von
Robert Hübner

1988



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Theorie der
korrelierten
Adsorbat – Substratbewegung

Dissertation

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig – Maximilian – Universität

München

Vorgelegt von

Robert Hübner

aus Hof

am 28.4.1988

Tag der mündlichen Prüfung: 27.7.88

1. Gutachter : Dr. rer. nat. habil G. Doyen

2. Gutachter : Prof. Dr. J. Voitländer

Tag der mündlichen Prüfung : 27. 7. 1988

Danksagung

Ich möchte mich sehr herzlich bei Herrn Dr. habil. G. Doyen für die Aufgabenstellung dieser Arbeit, für die stete Bereitschaft zur Diskussion und die Unterstützung in allen auftretenden Fragestellungen bedanken. Ohne seine große Erfahrung wäre diese Arbeit nicht in der vorliegenden Form entstanden.

Weiterhin gilt mein Dank allen Mitgliedern des Arbeitskreises Prof. Dr. G. Ertl für die freundliche Aufnahme sowie dem gesamten Institut für physikalische Chemie für die Möglichkeit, an dieser Themenstellung arbeiten zu können.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl. Phys. N. Crisa¹, Herrn Dipl. Phys. W. Reimer und Herrn Dr. F. v. Trentini für die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Frau Dr. D. Drakova bin ich außerdem zu großem Dank für ihre Hilfe bei Arbeiten auf dem elektronischen Teil des Problems verpflichtet.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Dipl. Phys. K. Märker für seine Hilfe bei der Durchsicht des Textes der Arbeit.

Als letztes aber nicht als geringstes schließlich gilt mein Dank Frau Dipl. Phys. Ulrike Tangermann, ohne deren menschliche und fachliche Unterstützung in allen Bereichen die Arbeit um vieles schwerer geworden wäre.

Zur Theorie der korrelierten Adsorbat – Substratbewegung

I. Einleitung.....	1
II. Das Umfeld der korrelierten Adsorbat – Substratbewegung	
1. Streuung an Oberflächen, Adsorption und Desorption.....	5
2. Quantendiffusion auf Oberflächen.....	13
3. Adsorbatinduzierte displazive Rekonstruktionen.....	19
III. Der übergreifende theoretische Formalismus	
1. Das vollständige Elektronen – Kern – Problem.....	22
2. Behandlung der elektronadiabatischen Potentialhyperfläche	
a) Das Chemisorptionsproblem: Berechnung der Hyperfläche.....	25
b) Taylorentwicklung des Potentials nach den Substratomauslenkungen.....	29
c) Die harmonische Näherung, Transformation auf Normalmoden des Substrats.....	32
3. Aufspaltung des vollständigen Hamiltonoperators.....	34
4. Deformationsresonanztheorie.....	39
IV. Der Operator der Oberflächenzelle	
1. Lösung des nicht an das Adsorbat gekoppelten Substrateilsystems.....	41
2. Die Wechselwirkung Substrat/Adsorbat in selbstkonsistenter Näherung	
a) Die selbstkonsistente Behandlung allgemein.....	44
b) Behandlung der quadratischen Kopplung.....	45
c) Behandlung der linearen Terme; der selbstkonsistente Operator.....	48
d) Diskussion der formalen selbstkonsistenten Lösung.....	52
3. Die numerische Methode.....	57

V. Rechnungen mit dem Operator der Oberflächenzelle	
1. Modellierung des Substrats.....	63
2. He auf Cu, Ni, Ag und Pd	
a) Die Parametrisierung der elektronischen Wechselwirkung.....	70
b) Die phononadiabatische Näherung.....	85
c) Vollständige selbstkonsistente Rechnung für He/Cu(110).....	96
3.) Das System H/Ni(110)	
a) Parametrisierung der elektronischen Wechselwirkung.....	104
b) Systemstudie in phononadiabatischer Näherung.....	116
c) Die vollständige selbstkonsistente Rechnung.....	123
d) Vergleich mit dem Experiment.....	142
VI. Der Operator für die Diffusion auf der Oberfläche.....	149
1. Heisenbergbild und Erzeugungsoperator der elementaren Anregung.....	150
2. Algebraisierung des Operators und Ausnutzung der Vektorraumstruktur für das Problem.....	153
3. Bandstrukturformalismus	
a) Blochs Theorem für die Operatoren der elementaren Anregung.....	161
b) Die lineare Kette als Modellsystem.....	164
4. Resultate der Bandstrukturechnung.....	172
VII. Zusammenfassung.....	178
Literaturverzeichnis.....	L1
Anhang.....	A1

I. Einleitung

Das Wechselspiel gegenseitiger Beeinflussung von Adsorbat – und Substratatomen – von Kraftausübung und Relaxation zu neuen Gleichgewichtslagen – ist der zentrale Punkt in der Beschreibung des Systems Gasteilchen und Substrat überhaupt. So zeigt sich selbst bei elastischer Streuung eines aus der Gasphase ankommenden Projektils an einer deformierbaren Oberfläche ein anderes Verhalten als an einer harten Oberfläche; eine Tatsache, die die Behandlung der korrelierten Bewegung aller Teilchen erfordert. Beim Kristallwachstum oder bei heterogener Katalyse müssen die Teilchen erst parallel zur Oberfläche transportiert werden, um entweder mit einem zweiten Teilchen zu reagieren (Katalyse) oder ins Kristallgitter eingebaut werden zu können (Kristallwachstum, Epitaxie). Hier spielt die Beweglichkeit der Teilchen eine entscheidende Rolle; diese hängt davon ab, ob die Teilchen ein starkes Verzerrungsfeld der Oberfläche mitschleppen müssen oder nicht. Das Phänomen "Adsorbat mit Verzerrungsfeld" ist nichts anderes als eine Form der korrelierten Adsorbat – Substratbewegung. Eine weitere Erscheinungsform dieses zentralen Themas der Dissertation ist schließlich die Umlagerung einer Oberfläche durch Rekonstruktion als Antwort auf adsorbierte Fremdatome. Hier entstehen durch die Strukturveränderung neue physikalische Eigenschaften (katalytische Wirksamkeit von Oberflächen, Halbleitergrenzflächen). Immer wieder ist der Kernpunkt des Vorgangs die korrelierte Bewegung von Adsorbat und Substrat in einem lokalisierten Bereich.

Das Interesse an diesen mikroskopischen Vorgängen besteht natürlich schon längere Zeit, wobei Fragen nach dem Warum der katalytischen Wirksamkeit von Metalloberflächen im Mittelpunkt stehen. So hat Somorjai [1] den Beginn der Oberflächenwissenschaft geschildert, wobei nach seiner Ansicht immer wieder das Interesse an der heterogenen Katalyse motivierend für die weitere Entwicklung wirkte. Als eine Disziplin, die sich vor allem mit ungeklärten Phänomenen an bislang nicht so intensiv untersuchten Systemen – Kristalloberflächen – befaßte, ist sie natürlich eine Herausforderung an die Experimentierkunst gewesen. Diese

hat sich in den letzten Jahren zu einem hohen Stand entwickelt, so daß eine Aufklärung der Strukturen von Oberflächen – mit oder ohne Adsorbat – möglich geworden ist. Natürlich ist man nicht nur an den quasi statischen Strukturen der Systeme sondern ebenso an der Dynamik der Vorgänge interessiert. Sie umfaßt das Wissen um das zeitliche Verhalten des Systems, also etwa Schwingungsmoden von Adsorbat und Substrat und deren Anregung oder Mechanismen für Übergänge zwischen verschiedenen Konfigurationen des physikalischen Systems. Durch die Entwicklung von guten UHV – Apparaturen, die eine längere Beobachtung an Kristalloberflächen unter definierten Bedingungen erlauben und die Bereitstellung von intensiven Strahlungsquellen (Synchrotronstrahlung für SEXAFS, [2], He – Atomstrahlen für He – Diffraction, [3]), die wiederum eine kürzere Meßzeit ermöglichen, sind dort Fortschritte erzielt worden, wo Oberflächen schnell durch Fremdatome "vergiftet" werden. Während bei manchen Untersuchungsverfahren durch lange Beobachtungszeiten über das zeitliche Verhalten der Probe einfach gemittelt wird und damit eine Erfassung der Dynamik ausgeschlossen ist, so sind durch genauere und schnellere Detektionstechniken (Fouriertechnik bei IRAS, [4]) wesentliche Verbesserungen erreicht worden. Die ebenfalls zur Dynamik unabdingbare hohe Energieauflösung ist zusätzlich in den Bereich des Machbaren gerückt (HREELS [5], Fourier – IRAS, He – Diffraction). So ist es kein Wunder, daß die experimentellen Datenmengen schnell wachsen und immer neue Information über das Verhalten der Adsorbat – Substratsysteme bereitsteht. An dieser Stelle ist es sicher auch an der Theorie, ihrerseits die verfügbaren Daten zu benutzen, um Ansätze für die theoretische Beschreibung der Systeme zu finden.

In der vorliegenden Untersuchung soll der lokale Bereich der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat untersucht werden. Lokal heißt in diesem Zusammenhang, daß nicht daran gedacht ist, die Streuung in die Betrachtungen direkt einzubeziehen; diese kann in einer späteren Stufe mit den dazu notwendigen Kenntnissen über den Nahbereich der Teilchen – Substratbewegung durch einen Einbettungsformalismus einbezogen werden. Angestrebt wird also die Beschreibung eines Teilchens, das entweder in einer Oberflächenzelle einer periodischen Struktur eingebunden ist oder auf dieser periodischen Struktur entlangwandert. Ebenfalls

nicht ins Kalkül einbezogen werden soll das Kristallinnere (etwa als Energie-reservoir in Form delokalisierten Schwingungen des Gesamtgitters). Dissipation als Energieabfluß ins Innere des Kristalls bzw. Energieaufnahme durch das Adsorbat brauchen deshalb nicht berücksichtigt werden. Es wird angenommen, daß sich das Substrat auf einer Temperatur von null Kelvin befindet, weshalb aus thermodynamischen Gründen nur der Grundzustand des Systems besetzt sein wird. Dies gilt auch für die elektronischen Zustände. Weiterhin ist eine Berechnung von durch Elektron-Lochpaare oder durch andere elementare elektronische Anregungen vermittelten Übergängen nicht vorgesehen, da im Brennpunkt dieser Dissertation die Dynamik der Kernbewegung auf elektronadiabatischen Potentialflächen stehen soll.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich wie folgt: In Kapitel II werden die verschiedenen Erscheinungsformen der korrelierten Adsorbat-Substratbewegung in den Phänomenen Streuung, Oberflächendiffusion und adsorbatinduzierter Rekonstruktion aufgezeigt. Der gegenwärtige Stand der Theorie dieser Effekte wird in den einzelnen Abschnitten getrennt diskutiert.

Kapitel III stellt den übergreifenden Formalismus vor. Es wird gezeigt, wie ausgehend von der formal exakten, quantenmechanischen Beschreibung des Systems Kerne + Elektronen die Potentialhyperfläche für die Dynamik der Kerne gewonnen wird. Die bis zweiter Ordnung in den Auslenkungen der Substratome entwickelte Hyperfläche wird danach auf die Normalmoden des Substrats transformiert. Es folgt die zur Beschreibung des lokalen Bereichs nötige Aufspaltung des Hamiltonoperators. Die angewandte Vorgehensweise der Aufspaltung, Lösung des lokalen Bereichs und Wiedereinbettung in den Gesamtformalismus – die Deformationsresonanztheorie – wird abschließend in diesem Kapitel zusammengefaßt.

Kapitel IV befaßt sich ausschließlich mit der Behandlung der Oberflächenzelle. Die Entwicklung des numerisch behandelbaren Hamiltonoperators ist hier als selbstkonsistente Näherung, harmonische Analyse und verschobene Phononmoden dargestellt. Die numerische Methode wird beschrieben.



Inhalt des fünften Kapitels sind Resultate für verschiedene Modellsysteme bei unterschiedlichen Annahmen sowie die Modellierung des elektronischen Systems und der jeweiligen Oberflächenzelle. Der Vergleich mit dem Experiment wird durchgeführt.

Kapitel VI beinhaltet einen neuen Formalismus für die Bandstrukturechnung der Kernbewegung auf der Oberfläche des Kristalls, wobei die Fortpflanzung von Adsorbat und verzerrter Oberflächenzelle längs der Oberfläche im Mittelpunkt steht. Die Resultate aus Kapitel V dienen als Grundlage für die hier durchgeführten Rechnungen. Der Vergleich mit dem Experiment wird durchgeführt.

Kapitel VII schließlich faßt die Ergebnisse der Dissertation im Überblick zusammen.

II. Das Umfeld der korrelierten Adsorbat – Substratbewegung

II.1. Streuung an Oberflächen, Adsorption und Desorption

Streuung an Oberflächen als Untersuchungsmethode. Fast immer, wenn es darum geht, Struktur und Dynamik von Oberflächen – rein oder adsorbatbedeckt – zu untersuchen, basieren die benutzten experimentellen Methoden (von STM und dem *atomic force microscope* einmal abgesehen) auf Streuprozessen. Man kann dabei, ohne nach dem gestreuten Partikel (Elektron, Neutron, Photon oder Gasatom und Molekül) unterscheiden zu wollen, zwei grundlegend verschiedene Bereiche beobachten: Elastische und inelastische Streuung. Diese Unterscheidung legt bereits fest, welche Eigenschaften des Substrats beobachtet werden können. Elastische Streuung kann und soll benutzt werden, um die Struktur der Oberflächen auszutesten. Um diese Struktur zu beobachten, ist ein Energieübertrag zwischen Projektil und Substrat unerwünscht. Anders die inelastische Streuung, bei der die elementaren Anregungen des Substrats (mit oder ohne Adsorbat) detektiert werden. Für diese Vorgänge ist der Energieübertrag Grundvoraussetzung. Bei ihr kann man eine Zeitskala (unter Einschluß von Adsorption/Desorption) angeben. Der schnellste Vorgang ist der der direkt inelastischen Streuung, wofür Zeitskalen von 10^{-14} s bis 10^{-16} s angegeben werden [6]. Kurzzeitiger Einfang als *Trapping*-Desorptionskanal liegt in einem intermediären Zeitintervall mit typischen Zeiten bis etwa 10^{-5} s und der langsamste dieser (hier als Streukanal mitgezählten) Vorgänge ist der der Adsorption und späteren Desorption, der in quasi makroskopischen Zeitintervallen abläuft. Diese Zeitskala wird nun zur Strukturierung der Phänomene der korrelierten Adsorbat – Substratbewegung benutzt, wobei von dem schnellsten Vorgang, der elastischen Streuung, zum langsamsten Prozess fortgeschritten wird.

Elastische Streuung. Strukturuntersuchungen werden (abgesehen vom LEED – Verfahren mit Elektronenstreuung, [7]) bevorzugt mit dem leichten Edelgasatom

He als He - Diffraktion durchgeführt [3]. In neuerer Zeit werden auch die Moleküle H_2 [8] sowie Ne - Atome [9] als Projektile eingesetzt. Man erhält als Information aus dem Experiment Beugungsbilder der Oberfläche. Die Rückrechnung aus den Beugungsbildern auf die Oberflächenstruktur ist zwar nicht trivial, aber mit keinen prinzipiellen Problemen verbunden. Rieder et al. [10] versuchen zum Beispiel die Streubilder durch Simulation der Streuung an einem *hard - corrugated - wall* - Modell zu simulieren, verfeinerte Potentialmodelle zur Simulation des Streuers existieren ebenfalls [11]. Die Unterschiede der Streuintensitäten an diesem idealen Streuer und der realen Oberfläche können mit der Phononenstruktur des Substrats in Zusammenhang gebracht werden. Dieser Effekt beeinflusst über den Debye - Waller - Faktor den inelastisch gestreuten Untergrund, und damit die verbleibende Intensität im elastischen Kanal (in einfachsten Näherungen wird der Debye - Waller - Faktor auf den Erwartungswert der quadratischen Auslenkungen zurückgeführt). Die elastische Streuung gilt, trotz gewisser Unregelmäßigkeiten beim Vergleich der Ergebnisse von He -, Ne - und Ar - Streuung hinsichtlich der Korrugation des Substrats [12], als gut verstanden. Fragen, die sich im Hinblick auf die zu einer elastischen Streuung führende Wechselwirkung zwischen Projektil und Target für diese Untersuchung ergeben, sind:

- a) Ist bei der lokalen Streuung an einen virtuellen Phononaustausch zu denken, d. h.: Gibt es bei der elastischen Streuung eine kurzzeitige, reversible Deformation des Substrats mit Rückwirkung auf das Projektil?
- b) Welche Auswirkung besitzt das Projektil während der Wechselwirkung auf Nullpunktsschwingung und Phononstruktur des Substrats? Die damit verbundene Änderung der Streuquerschnitte kann sich in veränderten Streuintensitäten bemerkbar machen.

Die entscheidende Frage ist also: Welche Auswirkung hat das Gasatom auf den lokalen Oberflächenbereich, den es "sieht"? Nach allgemeiner Ansicht sind diese Effekte für He - Streuung klein (können allerdings für reaktive oder schwere Atome beträchtlichen Einfluß haben). Eine direkte quantenmechanische Rechnung wurde bisher noch nicht durchgeführt. In dieser Arbeit wird zur Beschreibung der lokalen

Wechselwirkung der Heliumatome ein quantenmechanisches Modell herangezogen, das die Punkte a) und b) berücksichtigt.

Inelastische Streuung. Untersuchungen der Dynamik des Substrats erfordern, wie bereits erwähnt, einen Energieübertrag zwischen Gasteilchen und Substrat. Dazu wird ebenfalls ein Strahl monoenergetischer Atome oder Moleküle auf die Oberfläche geschossen. Bevorzugtes Projektil ist aus mehreren Gründen wieder das He-Atom: Neben der für Dynamikuntersuchungen unerläßlichen hohen Energieschärfe des einfallenden Strahls sind bei thermischer einfallender Energie die deBroglie-Wellenlängen im Bereich der Gitterkonstanten normaler Substrate; eine Koinzidenz, die bei keinem anderen Projektil (ausgenommen Neutronen, die allerdings an den Atomkernen, nicht den Elektronenhüllen, gestreut werden und deshalb große Eindringtiefe und kein oberflächensensibles Verhalten zeigen) so zu beobachten ist. Andere in Molekularstrahlexperimenten benutzte Projektile sind z.B. CO, O₂, CO₂ oder NO.

Nach dem Streuprozess werden die von der Oberfläche emittierten Teilchen winkelaufgelöst beobachtet und energetisch selektiert [13]. Die energetische Auflösung wird dabei z.B. mit *time-of-flight*-Untersuchungen (TOF, [14]) erreicht. Man beobachtet bei den anderen, oben erwähnten, Projektilen in keinem Fall die Ausbildung eines Beugungsbildes; statt dessen erscheint um die Richtung des spekularen Ausfalls ein diffuser Reflex. Der dazu führende Prozess wird "direkt inelastische Streuung" genannt. Neben dem Energieaustausch über Erzeugung oder Vernichtung von Elektron-Lochpaaren kommen dabei bevorzugt Phononen in Frage. In einem klassischen Bild hat man von diesem Prozess die Vorstellung, daß sich hier zuerst eine lokale Deformation des Substrats ausbildet, die dann irreversibel als Welle (Gitterschwingung, Phonon) ins Innere des Substrats abfließt. Der übertragene Energie- bzw. Impulsbetrag führt dann fast immer zu einer Änderung des Reflexionswinkels des Projektils. Es kommen für die leichten Projektile vor allem Ein-Phononenprozesse und eine Kopplung an die Rayleigh-Moden in Frage, während sich das Gewicht bei schwereren Projektilen auf Mehrphononenprozesse und Beteiligung von Volumenphononen verschiebt [15]. Interessant für diese Arbeit ist wieder der lokale Wechselwirkungsbereich, in dem

sich die Deformation des Substrats aufbaut und in dem der Energieübertrag durch die korrelierte Bewegung von Gasteilchen und Substratatomen stattfindet. Da in diesem Prozeß noch eine bevorzugte, mit der Einfallsrichtung des Strahls korrelierte, Ausfallsrichtung vorliegt, ist keine vollständige Akkommodation an das Substrat durch die Streuung erfolgt. Anders liegt der Fall bei einem zweiten Phänomen, das ebenfalls bei der inelastischen Streuung beobachtet wird.

Trapping – Desorption. Bei der Streuung von Xe – Atomen an Pt(111) mit einem unter 45° einfallenden Strahl beobachteten Hurst et al. [16] zwei klar unterscheidbare Effekte: Neben dem der direkt inelastischen Streuung zuzurechnenden Peak existiert ein zeitlich geringfügig verzögert auftauchender Untergrund, der kosinusförmig um die Oberflächennormale verteilt ist. Die Energiecharakteristik dieses zweiten Effekts ist dabei eng mit der Oberflächentemperatur verbunden. Aus diesem Verhalten wird geschlossen, daß der zugehörige Streukanal durch einen *trapping* – Desorptionsvorgang entsteht: Das Teilchen fällt hier unter Energieabgabe an das Substrat (oder Austausch mit inneren Freiheitsgraden) in einen gebundenen Zustand des attraktiven Substrat – Gasteilchenpotentials (= *trapping*), aus dem es durch einen mehr oder minder schnell darauffolgenden, zweiten Energieaustauschprozeß wieder desorbiert. Der Einfluß der korrelierten Adsorption – Substratbewegung kommt für diesen Kanal noch stärker zum Tragen, da sie quasi in zwei Teilabläufen involviert ist. Geradezu singuläre Bedeutung nimmt der Oberflächenbereich der starken Gasatom – Substratkopplung jedoch bei Adsorption und späteren Desorption ein, wobei Adsorption eine im Vergleich zu den vorgenannten Prozessen große Zeitspanne der Oberflächenbindung umfaßt.

Adsorption – Desorption. Adsorption stellt den Vorgang dar, in dem die gesamte Information über die Vorgeschichte des Teilchens verlorengeht. Will das Teilchen durch Desorption wieder in die Gasphase übergehen, so muß es erst den attraktiven Potentialwall zum Vakuum überwinden. Mit der *absolute – rate – theory* (ART,[17]) läßt sich die Wahrscheinlichkeit dafür mit der Temperatur der Oberfläche und der Höhe des zu überwindenden Potentialwalls in Verbindung bringen: Bei gleicher Oberflächentemperatur sollte die Desorptionsrate mit

steigender Adsorptionsenergie nach einem exponentiellen Gesetz abnehmen. Tatsächlich allerdings beobachtet man oft eine annähernd von der Adsorptionsenergie unabhängige Desorptionsrate. Dieser Effekt wird allgemein als "Kompensationseffekt" bezeichnet. Galway [18] hat verschiedene Erklärungsmöglichkeiten für dieses unerwartete Phänomen gesammelt, der Tenor seiner Ausführungen geht jedoch dahin, daß man den Kompensationseffekt zu den noch weitgehend unverstandenen Problemen zu zählen hat. Ein für diese Dissertation interessanter Erklärungsversuch ist der von Doyen [6], der adsorbatinduzierte, weiche Phononmoden, die auf dem Umweg über den Frequenzfaktor Einfluß nehmen, als Mechanismus für den Kompensationseffekt vorschlägt. Ebenfalls interessant ist die Beobachtung von Barker, Horlacher und Estrup [19], daß adsorbatinduzierte Strukturänderungen der Oberfläche wesentlichen Einfluß auf den Frequenzfaktor der Desorption nehmen.

Überblick über die theoretischen Methoden

Bei der theoretischen Behandlung der vorgenannten Phänomene lassen sich drei verschiedene Vorgehensweisen unterscheiden. Man kennt dafür klassische Ansätze, quantenmechanische Methoden und intermediäre Ansätze als semiklassische Verfahren.

Klassische Verfahren. Zuerst zu den klassischen Methoden. Ihre Anwendung läßt sich noch einmal in rein klassische Verfahren und klassisch – stochastische Verfahren aufteilen. Die rein klassischen Verfahren laufen dabei im Prinzip darauf hinaus, die newtonschen Bewegungsgleichungen für Gasteilchen und Substrat (einen charakteristischen Anteil davon) numerisch zu lösen. Diese molekulardynamischen (MD – Rechnungen, [20]) oder oberflächenadaptierten MD – Rechnungen [21] zeigen für schwere Projektile und genügend hohe Oberflächentemperatur gute Ergebnisse. Sie sind jedoch für langsamere Prozesse, etwa *trapping* – Desorption, mit einem unverhältnismäßig hohen Rechenaufwand verbunden.

Hierfür erscheint wiederum die zweite Gruppe der klassischen Ansätze, die der klassisch – stochastischen Ansätze, besser geeignet. Dazu ist vor allem die Methode

der generalisierten Langevin – Gleichung (GLE, [22]) zu zählen. Die unmittelbare Kopplung des Gasteilchen an die Oberfläche wird hier auf ca. 1 – 10 Substratome eingeschränkt. Der Rest des Substrats wird durch ein Wärmebad dargestellt. Die Verbindung zwischen dem klassischen und dem stochastischen Teil des Systems wird durch einen Reibungsterm und eine fluktuierende Kraft hergestellt. Diese beiden Terme addieren sich nach festzulegenden Randbedingungen zu den newtonschen Bewegungsgleichungen des klassischen Teils.

Die großen Vorteile beider Verfahren liegen im durch sie vermittelten anschaulichen Bild der sich abspielenden Vorgänge. Weiterhin ist die Einhaltung der Erhaltungssätze für Energie und Impuls gewährleistet. Sie geben darüber hinaus die richtige Vorhersage des Tieftemperaturlimits für Teilcheneinfang (= *sticking*) an Oberflächen bei kleiner kinetischer Energie des Projektils.

Nachteilig wirkt sich vor allem bei der klassisch – stochastischen Beschreibung eine gewisse Interpretationsschwierigkeit aus, die keine klare Aussage über effektiv eingefangene Teilchen beim *sticking* zuläßt. Die von Tully [23] vorgeschlagene Energieschranke von $-3 k_B T$ erscheint als willkürlich. Völlig überfordert allerdings sind diese Theorien bei der Beschreibung quantenmechanischer Effekte, wie der elastischen Streuung oder der Nullpunktbewegung der Substratome. Wie Crisa` [24] gezeigt hat, sind zudem auch bei mittelschweren Projektilen wie CO Quanteneffekte in der Bewegung der Moleküle vorhanden. Diese Erscheinungen sind bei leichten Projektilen nicht mehr vernachlässigbar klein.

Semiklassische Methoden. Semiklassische Methoden trachten danach, die Nachteile der klassischen Beschreibungen zu vermeiden. Meist wird dabei eines der beiden Teilsysteme Gasatom/Substrat klassisch und das zweite quantenmechanisch beschrieben. Bis auf eine Ausnahme (Beeby, [25]) wählen alle Autoren dabei für das Gasatom die klassische Beschreibung. Hier ist auch der WKB – Ansatz von Bendow und Ying [26] für Desorption einzureihen. Durch diese gemischte Behandlung der beiden Subsysteme werden zumindest die Quanteneffekte des einen Teils zugänglich. Man nimmt jedoch dafür andere schwerwiegende Nachteile in Kauf. So enthalten alle einfachen Rechnungen dieser Art keine Rückwirkung des Substrats auf die Trajektorien des Gasteilchens. Selbst bei einem Energieübertrag,

der das Teilchen mit negativer Gesamtenergie (bezüglich Vakuumniveau) beläßt, also einen gebundenen Zustand erzeugt, durchquert die vorgegebene Trajektorie den Potentialwall, als sei der Übertrag nicht erfolgt. Eine der Konsequenzen ist die Verletzung der Gesamtenergieerhaltung. Als ein Ansatz, der die Rückwirkung Substrat – Adsorbattrajektorie in selbstkonsistenter Weise berücksichtigt, ist der von Kumamoto und Silbey [27] zu nennen, der jedoch nur für ein sehr einfaches Potentialmodell durchgeführt wurde. Im Großen und Ganzen sind die semiempirischen Modelle geeignet, quantenmechanische Effekte in einem der Untersysteme mitzunehmen, besitzen jedoch den Nachteil, daß sie die Erhaltungssätze nicht erfüllen.

Quantenmechanische Ansätze. Bei ihnen ist als grobe Unterscheidung die Trennung in störungstheoretische und nichtstörungstheoretische Ansätze möglich. Arbeiten aus der ersten Gruppe haben schon sehr frühe Vertreter, so etwa Lennard – Jones, der vor mehr als vierzig Jahren mit der *Distorted Wave Born Approximation* (DWBA, [28]) Rechnungen an Oberflächen durchführte. Diese Rechnungen zeigen jedoch Probleme bei der Unitaritätsbedingung für die Streuung, und liefern, im Vergleich zum Experiment, falsche Voraussagen für den Tieftemperaturlimit des Haftkoeffizienten des mit geringer kinetischer Energie aus der Gasphase ankommenden Atoms. Die Erklärungsversuche für dieses Versagen konzentrieren sich auf die stiefmütterliche Beschreibung des lokalen Energieaustauschbereiches. Eine dieser Erklärungen [6] stützt sich darauf, daß der lokale Deformationsbereich, in dem sich die Spannung aufbaut, nicht im Modell von Lennard Jones berücksichtigt ist. Der physikalische Grund für das Versagen von Modellen dieser Art ist die Tatsache, daß die delokalisierten Streuzustände nicht in den Kristall eindringen dürfen (→ Transmissionsproblem) und vor dem Kristall bei kleinen kinetischen Energien keine signifikante Amplitude besitzen. Trotz einiger Verbesserungsvorschläge (so etwa Brenig, [29]) konnte mit dieser Methode kein entscheidender Durchbruch erreicht werden.

Andere Verfahren, die nicht in niedriger Ordnung Störungstheorie arbeiten, sind relativ selten und meist nur für stark vereinfachte Modelle voll durchgeführt. Bemerkenswert sind etwa die Arbeiten von Micha [30], der mit einem

Vielteilchenansatz den Energieaustausch im Oberflächen – Adsorbatsystem beschreibt. Ein sehr interessanter Versuch aus neuerer Zeit ist der von Armand und Manson [31], denen es gelang, bei der Entwicklung des Debye – Waller – Faktors die Störungsreihe voll aufzusummieren.

Alle vorgenannten Arbeiten gleichen sich jedoch in einem wesentlichen Aspekt: Sie versuchen dem Streuproblem in einer Art "Ganzheitsansatz" gerecht zu werden, indem sie das gesamte System in einem einzigen Schritt zu behandeln trachten. Die sofortige Erhaltung der Gesamtwellenfunktion erkaufen sie dabei durch die sehr unbequeme Notwendigkeit, delokalisierte und lokalisierte Phänomene in einem Bild zu erfassen. Eine andere, erfolgversprechende Methode, die Partitionstechnik, versucht, die Trennung in starke, kurzreichweitige – also lokale – und schwache, aber langreichweitige (delokalisierte) Wechselwirkungsanteile konsequent durchzuführen. Man erhält die Möglichkeit, in den einzelnen Teilproblemen mit dem jeweils adäquaten Ansatz gute Lösungen zu erhalten. Ein Beispiel ist dafür das *mixed quantum model* von Lin und Adelman [32], das eine Aufspaltung des Streuproblems an Oberflächen vornimmt, wobei ein Oberflächenbereich (mit einem Substratom) gekoppelt an das zu streuende Teilchen aus der Gasphase als ein Bereich, und der innere Teil des Substrats (als Wärmebad) der andere Teil ist. Notgedrungen hat man dabei auf das direkte Lösungsverfahren der globalen Ansätze zu verzichten, weil man die Lösungen auf den Teilbereichen erhält, die noch mit der Wechselwirkung zwischen diesen Bereichen gekoppelt werden müssen. So gesehen ist zum Beispiel ein Atom in Wechselwirkung mit einem Strahlungsfeld ein Paradebeispiel für Partitionstechnik: Niemand wird auf den Gedanken kommen, sofort eine Lösung aus Atomkern, Elektronen und Photonenfeld mit *first principles* zu entwickeln, sondern stets erst das Atom zu beschreiben versuchen (der lokale Bereich starker Wechselwirkung), und dann die Einbettung in das Strahlungsfeld (den delokalisierten Teil des Problems) vornehmen. Der Nachteil des mehrschrittigen Verfahrens wird durch den Vorteil einer komplikationsärmeren Beschreibung der Teilsysteme mehr als wettgemacht, weshalb die Partitionstechnik auch in dieser Arbeit, wie später erläutert werden wird, zum Einsatz kommt.

II.2. Quantendiffusion auf Oberflächen

Experimentelle Evidenz der Oberflächendiffusion. Befaßt sich Kap. II.1. im wesentlichen mit der Auswirkung der korrelierten Bewegung von Adsorbat und Substrat auf die Streuung, und damit auf die zur Oberfläche senkrechte Dimension vor dem Kristall, so soll dieser Abschnitt der Beschreibung der Bewegung eines auf der Oberfläche gebundenen Teilchens – nun Adsorbat genannt – in den beiden zur Oberfläche parallelen Richtungen gewidmet sein. Diese Beweglichkeit – die Quantendiffusion (beziehungsweise "thermisch aktivierte Diffusion" im höheren Temperaturbereich) – ist eine ganz wesentliche Grundlage sowohl beim Transport der Reaktionspartner bei der heterogenen Katalyse als auch beim Kristallwachstum bzw. der Epitaxie. Genauer betrachtet hängen diese Prozesse in ihrem Zeitverhalten empfindlich von einer Größe ab: Der Diffusionskonstanten des jeweils auf der Oberfläche transportierten Teilchens.

Die Diffusionskonstante von Adsorbaten kann mit der Methode der fluktuierenden Feldemission (*field emission fluctuation method*, [33]) bestimmt werden. Gemessen wird das zeitliche Verhalten des von einer kleinen adsorbatbedeckten Fläche (50 – 100 Å Radius) emittierten Stroms. Dabei geht ein, daß diese Emission vom Grad der Bedeckung abhängig ist, daß also statistische Fluktuationen in der Adsorbatbedeckung ebensolche Schwankungen im Strom hervorrufen. Aus der zeitlichen Autokorrelationsfunktion des Stroms kann auf die Relaxationsdauer – die charakteristische Zeit beim Aufbau oder Zerfall solcher Dichtefluktuationen – geschlossen werden. Diese Relaxationszeit wiederum ist umgekehrt proportional zur Beweglichkeit der Adsorbatatome und damit zur Diffusionskonstanten. (Eine detaillierte Beschreibung ist bei Gomer [33] zu finden.)

Mißt man die Diffusionskonstante D in Abhängigkeit von der Temperatur, so findet man interessanterweise zwei verschiedene Bereiche. Oberhalb einer Schwellentemperatur ist D deutlich temperaturabhängig (für W(110) mit H ca. 140 – 160 K). Dieser Bereich wird als thermisch aktivierte Diffusion bezeichnet. Unterhalb der Schwellentemperatur dagegen ist keine Temperaturabhängigkeit

festzustellen (tiefste gemessene Temperatur bei diFoggio z.B. 27 K, [33]). Daraus wird allgemein geschlossen, daß der Transportvorgang in diesem Temperaturbereich auf einem Tunnelprozeß beruht, wobei das Adsorbat die Potentialbarrieren parallel zur Oberfläche (die Korrugation) durchtunnelt. Es ist dieser zweite Temperaturbereich – der Bereich der Quantendiffusion – der hier von Bedeutung ist.

Nun stellt die Korrugation wegen der Translationsinvarianz der Kristalloberfläche für das Adsorbat bei kleiner Bedeckung ein periodisches Potential dar. Konsequenzen daraus sind das Vorliegen einer Bandstruktur für das Adsorbat mit einer Dispersionsrelation (Energieabhängigkeit vom Ausbreitungsvektor) und der resultierenden endlichen Bandbreite der Zustände auf der Oberfläche. Ein solches Bandstrukturmodell mit seinen delokalisierten Adsorbatzuständen wurde von Christmann et al. [34] bei der Auswertung von LEED – Messungen an H/Ni(111) diskutiert, wobei die Diskrepanz zwischen gemessenen und gerechneten LEED – Strukturen auf die starke Delokalisierung und hohe Beweglichkeit der H – Atome zurückgeführt wurde.

Die durch die Dispersion verursachte endliche Energiebreite der Adsorbatzustände eröffnet einen weiteren Weg zur Beobachtung der Bandstruktur: Bei einem Übergang vom Grundzustand in höhere Zustände beobachtet man keine scharfe Adsorptionslinie mehr, sondern die zu den Bandbreiten korrespondierende Unschärfe. Obwohl die betrachteten Bänder wegen der Masse der Adsorbate sehr eng sind ($< 1\text{ meV}$ für den Grundzustand, einige meV für angeregte Zustände), hat man diese Unschärfe mit EELS – Messungen beobachtet, so etwa Ho, diNardo und Plummer an H/Ni(111), [35].

Theoretische Behandlung der Oberflächendiffusion

Zuerst ganz kurz zu der hier nicht im Mittelpunkt des Interesses stehenden thermisch aktivierten Diffusion. Hier ist bei G. Wahnström [36] ein kurzer Überblick über die benutzten Arbeitsmethoden zu finden. Sie reichen von der Beschreibung der Diffusion mithilfe der Brownschen Molekularbewegung als einfachstem Bild über die Fokker – Planck – Gleichung bis zur Lösung der

Geschwindigkeitskorrelationsfunktion im Phasenraum, wobei die Substratanregungen (Phononen) in eine *memory*-Funktion eingebracht werden.

Für die uns direkt betreffende Quantendiffusion gibt es zur Zeit kein geschlossenes Bild, sondern nur eine Anzahl von Einzelbeiträgen, die hier in chronologischer Reihenfolge besprochen werden sollen. Der erste interessante Beitrag stammt von diFoggio und Gomer [33], die von eigenen FEM-Messungen am System H/W(110) zu einer theoretischen Beschreibung der Oberflächendiffusion motiviert wurden. Sie postulieren für den Bereich niedriger Bedeckung ein Tunneln des Wasserstoffs von Oberflächenzelle zu Oberflächenzelle. Ihre Grundannahmen schließen sowohl eine Adsorbat-Adsorbatwechselwirkung als auch eine Adsorbat-Phononkopplung aus. Die zu durchtunnelnde Barriere wird bei ihnen als rechteckiger Potentialwall mit an das Experiment zu fittenden Kenngrößen wiedergegeben. Die Durchgangswahrscheinlichkeit durch diese Barriere wird bei einmal festgelegter Höhe und Breite dann mit der WKB-Methode [37] berechnet. DiFoggio und Gomer erhalten aus ihrer Rechnung Daten über die Potentialschwelen zwischen benachbarten Oberflächenzellen, die als Folge ihrer Grundannahmen und dem Fit an das Experiment Informationen über Adsorbat-Phononkopplung und Adsorbat-Adsorbatwechselwirkung in gemittelter Form beinhalten. Leider führen sie den Vergleich mit plausiblen Potentialbarrieren im Bereich der Quantendiffusion nicht durch, sondern bleiben im Stadium qualitativer Diskussion stehen. Bemerkenswert ist allerdings, daß sie aufzeigen, wie sich eine Adsorbat-Gitterwechselwirkung in einer erhöhten effektiven Masse niederschlagen kann, die bei höherer Bedeckung durch die Konkurrenz der Adsorbatatome um die Substratatome wieder kleiner wird.

Etwas später unternahmen Nørskov et al. [38] einen Versuch, die aus den LEED- [34] und EELS-Messungen [35] plausibel gewordenen Bandstrukturen von Wasserstoff auf Oberflächen zu berechnen. Das vom Adsorbat gesehene periodische Potential wird aus *effective-medium*-Rechnungen für Ni(100) und Ni(111) berechnet. Leider fehlt die Angabe über den bei der Bandstrukturechnung benutzten Formalismus völlig. Es ist nur klar, daß Nørskov et al. eine

Adsorbat – Phononkopplung als vernachlässigbar klein ansehen und daher die Rechnung mit der Potentialfläche für ein starres Substrat durchführen. Sie erhalten als Ergebnis Energiebänder für H, die eine im Vergleich zum Experiment [35] zu große Bandbreite aufzeigen. Um diesen Effekt zu verstehen, schlagen sie eine Blockierung der nächsten Adsorptionsplätze durch bereits dort vorhandene Wasserstoffatome vor. Die Diffusionskonstante nimmt allerdings gerade bei kleinen Bedeckungsgraden geringe Werte an, bei denen Blockierung der nächsten Adsorptionsplätze nur bei einer starken, lokalen H – Konzentration in vereinzelt Inseln denkbar ist.

Tringides und Gomer [39] führten 1985 Monte – Carlo – Simulationen durch, um die Anisotropie der Quantendiffusion von H auf W(110) zu verstehen. Wasserstoff – Wasserstoffwechselwirkungen wurden in der Höhe der zu durchtunnelnden Barriere berücksichtigt, Wechselwirkungen mit dem Gitter durch eine erhöhte effektive Masse in Rechnung gestellt. Die Übergangswahrscheinlichkeit von Zelle zu Zelle wiederum wird aus der effektiven Barriere mithilfe der WKB – Näherung bestimmt, allerdings nur der relative, richtungsabhängige Teil. Der isotrope Absolutwert der Diffusionskonstanten wird aus experimentellen Daten entlehnt.

Die Auffassung der nicht vernachlässigbaren Kopplung Adsorbat – Substratatom wird noch stärker von Muttalib und Sethna [40] vertreten. Sie führen dazu an, daß bereits bei einer halben Monolage Wasserstoff auf W(110) Rekonstruktion eintritt und daher eine erhebliche Adsorbat – Phononkopplung zu erwarten ist. Sie benutzen als Anfangspunkt ihrer Beschreibung einen (klassischen) Lagrangeformalismus, der Kopplung an Phononmoden in erster Ordnung enthält. Die Phononkoordinaten werden mit einem Feynman – Pfadintegralformalismus [41] ausintegriert, wodurch ein effektives, die Phononwechselwirkung gemittelt enthaltendes, Potential in der Lagrangefunktion entsteht. Mit diesem effektiven Potential werden wieder in der üblichen Weise die Tunnelmatrixelemente durch WKB – Rechnung bestimmt. Mit eingeschlossen in den Formalismus ist ein empirisch eingeführter Term, der Adsorbat – Adsorbatwechselwirkung in Ab-

hängigkeit vom Bedeckungsgrad berücksichtigt. Als sehr interessantes Ergebnis von Sethna und Muttalib ist die erhaltene, stark renormalisierte Masse von H (6 – 10 amu) zu nennen.

Einer der jüngsten Versuche, die Frage nach der Bandstruktur von H auf Metalloberflächen zu klären, stammt vom Whaley, Nitzan und Gerber [42]. Es wurde dabei wieder an das System H/W(110) angeknüpft. Die Prämissen der Autoren sind: Berücksichtigung der Adsorbat – Phononkopplung als Massenrenormalisierung, Darstellung des Substrats als starres Gitter. Die Bandstruktur wird in einem *tight – binding – Formalismus* [43] gerechnet, die benötigte Übergangsstärke von Zelle zu Zelle wieder mit der WKB – Methode berechnet. Die Form der eingehenden Potentialbarriere stammt aus Rechnungen von Nordländer [44] und wurde so skaliert, daß sie eine Barrierenhöhe von 240 meV, der von den Autoren angenommenen Korrugationsamplitude, besitzt (das heißt, es wurde erstmals keine Rechteckbarriere angenommen). Eine Adsorbat – Adsorbatwechselwirkung für größere Bedeckungen wurde ebenfalls aus Rechnungen (Interpolation aus Jellium – Rechnungen H/Ni und H/Al) extrahiert, kommt jedoch bei niedrigen Bedeckungsgraden nicht zum Tragen. Um die Diffusionskonstante zu reproduzieren, müssen Whaley et al. renormalisierte Wasserstoffmassen von ca. 6.5 amu einführen, was für eine starke Kopplung an das Gitter spricht.

Zusammenfassend darf gesagt werden, daß an der Notwendigkeit, die korrelierte Bewegung von Adsorbat und Substrat bei der Berechnung der Diffusionskonstante zu berücksichtigen, nicht mehr ernsthaft gezweifelt wird. Die Modellierung dieses Tatbestandes erschöpft sich allerdings zur Zeit in einer gemittelten Darstellung entweder als effektive Masse oder effektive Potentialbarriere, wobei im letzteren Fall zudem nur eine Kopplung in erster Ordnung zu den Substratatomauslenkungen einbezogen wird (Muttalib, Sethna). Ein weiterer Kritikpunkt ist in der Art der semiklassischen Berechnung der Tunnelmatrixelemente zu sehen (Ausnahme möglicherweise Nørskov), wobei die WKB – Methode in der angewandten Form stets nur das Matrixelement für den Grundzustand liefert. Ein Tunneln von angeregten (oder über angeregte, virtuelle Zustände) ist nicht

beschrieben worden. Letztlich ist die Potentialbarriere in allen genannten Rechnungen (wiederum stets mit der Ausnahme von Nørskov) als eindimensional angenommen worden, was der Tatsache keine Rechnung trägt, daß die Korrugation sowohl parallel als auch senkrecht zur Oberfläche des Kristalls eine deutliche Ortsabhängigkeit zeigt.

II.3. Adsorbatinduzierte displazive Rekonstruktionen

Experimentelle Untersuchungen der displaziven Rekonstruktionen. Bei LEED - Untersuchungen von H - bedeckten W(100) Oberflächen (Estrup, [45]) verursachten unvermutet auftauchende, zusätzliche halbzahlige Reflexe einiges Kopfzerbrechen. Ihre zunächst versuchte Erklärung als adsorbierten Wasserstoff auf einem ungestörten Wolfram - Grundgitter führte nämlich auf recht komplex gebaute Überstrukturen mit bedeckungsgradabhängigen Domänengrößen. Diese Erklärungsversuche standen zudem nicht in Einklang mit anderen experimentellen Tatsachen. Erst zwölf Jahre später fand wiederum Estrup [46] einen plausiblen Ausweg aus dem Dilemma, indem er die Idee des ungestörten Grundgitters aufgab und eine adsorbatinduzierte displazive Rekonstruktion der Wolframoberfläche vorschlug. Displaziv bedeutet hier, daß Substratatome zwar aus ihren ursprünglichen Gleichgewichtslagen verschoben werden, aber nicht aus dem Verbund gelöst und über mehrere Gitterplätze transportiert werden (destruktive Rekonstruktion). Estrup konnte mit einer Auslenkung der Substratatome von etwa 0.3 Bohr das beobachtete LEED - Bild erklären. Damit war auch schlagartig klar, wie ein so schwacher Elektronenstreuer wie Wasserstoff selbst bei kleinen Bedeckungen derart starke Änderungen im Beugungsbild erzeugen konnte, indem die stark streuenden Substratatome in neue Lagen verschoben werden. Diese adsorbatinduzierte displazive Rekonstruktion wird bei mehreren Systemen beobachtet, so etwa H/Ni(110) [47] oder H/Pd(110) [48].

Damit war zwar eine Deutung des Beugungsbildes gelungen, andererseits blieb die Position der rekonstruktionsauslösenden Wasserstoffatome zunächst im Dunklen. Hier konnten andere Meßmethoden weiterhelfen, wobei die He - Streuung (z.B. an H/Ni(110), Rieder und Stocker, [10]) und HREELS (Ibach, [49]) genannt werden müssen. Während sich bei der ersten Methode der Wasserstoff als guter He - Streuer im Bild des streuenden Potentials bemerkbar macht, so ist es im zweiten Fall aus der Messung der Anregungsenergien und der Symmetrieauswahlregeln für die Schwingung des H - Atoms möglich, auf den Adsorptionsplatz zurückzuschließen. Auf dem gleichen Prinzip basiert das ebenfalls in neuerer

Zeit zugänglich gewordene Fourier – IRAS – Verfahren. Einen sehr direkten Zugang zu der Struktur der rekonstruierten Fläche mit Adsorbat versprechen außerdem das STM (*scanning tunnel microscope*, [50]) und das *atomic force microscope* [51], die in jüngster Zeit zu atomaren Auflösungen vorgedrungen sind. Damit ist das Phänomen der adsorbatausgelösten Rekonstruktion mit Verschiebung der Substratome experimentell behandelbar geworden. In theoretischer Hinsicht muß es jedoch zu den wenig verstandenen Problemen gezählt werden.

Die theoretischen Methoden. Hier muß von den thermodynamisch oder quantenstatistisch motivierten Verfahren zur Beschreibung des Phasenüberganges zwischen verschiedenen Oberflächenstrukturen abgesehen werden, da sie nur sehr schwer Aussagen über mikroskopische Einzelprozesse zulassen. Es existieren allerdings sehr wenige Ansätze, in denen der zugrunde liegende Formalismus eine gezielte Aussage über die Auswirkung der Kopplung von individuellen Atomen (Adsorbat und Substrat) zuläßt. Eine Autorengruppe geht dabei den Weg vom Experiment zum mikroskopischen Prozeß zurück, und versucht, Aussagen über die Kräfte zwischen den Atomen zu treffen (Rahman et al., [52]). Sie verwendet für das System aus Adsorbat und Substrat ein harmonisches Potential, und fittet die Kraftkonstanten des Modells an das Experiment. Dieser Weg ist natürlich nicht die Zielvorstellung der Theorie; diese möchte direkt aus den elektronischen Eigenschaften des Systems heraus die Dynamik verstehen.

In dieser Richtung existieren allerdings nur noch Arbeiten von zwei Gruppen: Tosatti et al. [53] führen Rechnungen an einem Schichtkristall durch, wobei sie die potentielle Energie des Kristalls durch additive Zweiteilchenpotentiale wiedergeben, die vom Abstand je zweier Atome bestimmt werden. Diese Abstandsabhängigkeit wird bis vierter Ordnung in der Distanz berücksichtigt. In diese Entwicklung gehen die elektronischen Eigenschaften als Parameter ein. Es ist allerdings bedauerlich, daß Tosatti an dieser Stelle der Diskussion auf einen direkten Versuch, die Kopplungskonstanten wirklich aus den elektronischen Eigenschaften zu erhalten, verzichtet, sondern diese an das Experiment anfitet.

Einen Schritt weiter in dieser Richtung geht die Gruppe um Tománek und Bennemann in ihren Arbeiten [54]. Sie setzen für den Kristall ein Potential an,

das aus einem paarweise repulsiven Teil – dem empirischen Born – Mayer – Potential – und einem attraktiven Bandstrukturanteil besteht. Diese Idee geht auf Spanjaard und Desjonquères [55] zurück. Mit diesem Potential versuchen sie durch Variation der Atomabstände die freie Energie zu minimieren. Selbstverständlich besitzt dieses Problem durch seine Hochdimensionalität viele uninteressante Nebenminima. Benneman et al. müssen daher von der ungefähren Anordnung der Oberfläche ausgehen, um sicherzustellen, die angestrebte Lösung der unrekonstruierten oder rekonstruierten Oberfläche zu erhalten. Das Ergebnis ist die verfeinerte Struktur und die Oberflächenenergie. Im Bestreben adsorbatinduzierte Rekonstruktion zu beschreiben, gehen Tománek und Bennemann jedoch nicht den Weg über die saubere, unrekonstruierte Oberfläche und adsorbatbedeckte, rekonstruierte Oberfläche, sondern rechnen sowohl im unrekonstruierten und rekonstruierten Fall ohne Adsorbat. Das Adsorbat wird in seiner Tendenz, die Strukturänderung einzuleiten, nachträglich durch einen Trick berücksichtigt. Er besteht darin, daß aus dem Experiment die Differenz der Adsorptionswärmen einer Monolage des Adsorbats auf einer unrekonstruierten und einer rekonstruierten Oberfläche entnommen wird. Der Phasenübergang findet nach Bennemann dann statt, wenn die zum Bedeckungsgrad proportionale Differenz der Adsorptionsenergien den Energieunterschied von unbedeckter rekonstruierter und unrekonstruierter Oberfläche aufwiegt oder übersteigt.

Auf diese Weise verzichten auch Tománek und Bennemann auf eine mikroskopische Einsicht in den auslösenden Mechanismus für Oberflächenumlagerungen. Generell konnte ich in der Literatur keinen Versuch finden, diesen Mechanismus wirklich von der elektronischen Struktur ausgehend bis zur Verschiebung der Substratome unter dem Adsorbateinfluß zu verfolgen. Die vorliegenden Ansätze sind sich zwar einig, daß dieser Weg wünschenswert sei, gehen aber dann doch in den entscheidenden Punkten dazu über, kritische Werte aus dem Experiment zu entnehmen. Dies soll für diese Untersuchung ein Anlaß sein, den vorgezeichneten Weg einmal durchgehend für die korrelierte Adsorbat – Substratbewegung aus den elektronischen Grundlagen bis zur Dynamik der Kerne zu beschreiten.

III. Der übergreifende theoretische Formalismus

III.1. Das vollständige Elektron – Kern – Problem

Die Aufstellung der gekoppelten Gleichungen nach Born und Oppenheimer. Der Hamiltonoperator für das Gesamtproblem Elektronen und Kerne kann in der Form

$$H = T_{\text{El}} + T_{\text{K}} + V_{\text{KEI}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}, \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) \quad (\text{III.1.1})$$

geschrieben werden. Dabei ist T_{El} die kinetische Energie der Elektronen, T_{K} die der Atomkerne. $V_{\text{KEI}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}, \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\})$ ist die Gesamtwechselwirkung von Elektronen und Kernen. Die Koordinaten sind dabei als $\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{\mathbf{M}})$ beziehungsweise $\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\} = (\mathbf{R}, \mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2, \dots, \mathbf{u}_{\mathbf{N}})$ zu lesen, wobei $\mathbf{r}_{\mathbf{k}}$ die Ortskoordinaten des $\mathbf{k}$ -ten Elektrons, $\mathbf{u}_{\mathbf{j}}$ die Auslenkung des $\mathbf{j}$ -ten Substratatoms aus seiner Ruhelage im Kristallgitter und $\mathbf{R}$ die Ortskoordinaten des Adsorbates bezeichnet.

Im Feld der festgehaltenen Atomkerne läßt sich das elektronische Problem für jede Konfiguration $\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}$ in adiabatischer Form schreiben als:

$$[T_{\text{El}} + V_{\text{KEI}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}; \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\})] \Phi_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}; \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) = E_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) \Phi_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}; \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) \quad (\text{III.1.2})$$

Dabei ist $E_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\})$ der Energieeigenwert zur Vielelektronenwellenfunktion $\Phi_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}; \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\})$ in Abhängigkeit von der Konfiguration $\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}$ der Kerne.

Um das Gesamtsystem

$$(H - E) \chi(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}, \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) = 0 \quad (\text{III.1.3})$$

zu lösen, schlagen Born und Huang [56] für die Gesamtwellenfunktion χ eine Reihenentwicklung nach den $\Phi_{\mathbf{m}}$

$$\chi(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}, \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) = \sum_{\mathbf{m}} \Omega_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) \Phi_{\mathbf{m}}(\{\mathbf{r}_{\mathbf{k}}\}, \{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}) \quad (\text{III.1.4})$$

vor, mit den $\Omega_{\mathbf{m}}$ als Entwicklungskoeffizienten, wobei (III.1.2) für alle $\{\mathbf{U}_{\mathbf{j}}\}$ als

gelöst vorausgesetzt wird und die Vielteilchenwellenfunktionen $\Phi_m(\{\mathbf{r}_k\};\{U_j\})$ als Elektronenwellenfunktionen in die Reihenentwicklung eingesetzt werden. Mit diesem Ansatz läßt sich (III.1.3) bezüglich der Elektronenwellenfunktionen auswerten. Man erhält das folgende System von gekoppelten Kernwellenfunktionen [57], ($\hbar/2\pi = 1$):

$$\begin{aligned}\tilde{E}_n(\{U_j\}) &= E_n(\{U_j\}) + \sum C_{nm,l}(\{U_j\}) \\ [T_K + E_n(\{U_j\}) - E] \Omega_n(\{U_j\}) &+ \sum_{m \neq n} \sum_l C_{nm,l}(\{U_j\}) \Omega_m(\{U_j\}) = 0 \\ C_{nm,l}(\{U_j\}) &= [A_{nm,l}(\{U_j\}) \nabla_l + B_{nm,l}(\{U_j\})]/m_l \\ A_{nm,l}(\{U_j\}) &= - \int \Phi_n^*(\{\mathbf{r}_k\}, \{U_j\}) \nabla_l \Phi_m(\{\mathbf{r}_k\}, \{U_j\}) d\tau \\ B_{nm,l}(\{U_j\}) &= - \frac{1}{2} \int \Phi_n^*(\{\mathbf{r}_k\}, \{U_j\}) \Delta_l \Phi_m(\{\mathbf{r}_k\}, \{U_j\}) d\tau\end{aligned}\tag{III.1.5-9}$$

Die Integration erfolgt über die Volumenelemente $d\tau$ der Elektronenkoordinaten $\{\mathbf{r}_k\}$. Es bedeuten dabei m_l die Masse des l -ten Atomkerns, ∇_l bzw. Δ_l Ableitungen nach den Kernkoordinaten. Die Größen $A_{nm,l}(\{U_j\})$ und $B_{nm,l}(\{U_j\})$ stellen dabei die Energiebeiträge dar, die sich aus der Änderung der Elektronenwellenfunktionen durch die Geschwindigkeit der Kerne ($A_{nm,l}$) und durch die kinetische Energie der Kerne ($B_{nm,l}$) ergeben. Ihre Auswirkung ist (bei normalen Geschwindigkeiten bzw. kinetischen Energien der Kerne) im Vergleich zu den elektronischen Energien klein. Dies ist durch das große Massenverhältnis von Elektronen und Kernen bedingt. Im günstigsten Fall (H-Atom) beträgt dieses bereits beinahe 2000 und wird mit steigender Ordnungszahl der Elemente noch augenfälliger. Abschätzungen der $C_{nm,l}$ finden sich bei Messiah [58]. Das ist die Motivation der folgenden adiabatischen Näherung.

Die adiabatische Näherung. In der adiabatischen Näherung wird die Kopplung der verschiedenen Vielelektronenwellenfunktionen durch die Kernbewegung vernachlässigt: Alle Koeffizienten $C_{nm,l}(\{U_j\})$ in (III.1.6) können für $m \neq n$ Null gesetzt

werden. Man erhält einen Satz von ungekoppelten Gleichungen:

$$[T_K + \tilde{E}_n(\{U_j\}) - E_{n,a}] \xi_{n,a}(\{U_j\}) = 0 \quad (\text{III.1.10})$$

Gesucht sind in (III.1.10) die Vielteilchenkernwellenfunktionen $\xi_{n,a}(\{U_j\})$ zum Energieeigenwert $E_{n,a}$. Bezeichnet dabei n die Nummer der elektronadiabatischen Potentialhyperfläche, auf der die Dynamik der Kernbewegung berechnet werden soll, so steht a für die Anregung der Kernbewegung auf dieser Hyperfläche. Nach Born und Huang gilt exakt $A_{nn,i}(\{U_j\}) = 0$, die $B_{nn,i}(\{U_j\})$ werden in der Regel ebenfalls vernachlässigt, wenn die betrachteten kinetischen Energien klein sind. Damit erhält man:

$$\tilde{E}_n(\{U_j\}) = E_n(\{U_j\}) \quad (\text{III.1.11})$$

$$[T_K + E_n(\{U_j\}) - E_{n,a}] \xi_{n,a}(\{U_j\}) = 0 \quad (\text{III.1.12})$$

$E_n(\{U_j\})$ hat dabei den Charakter einer elektronadiabatischen Potentialfläche für die Bewegung der Atomkerne. Es ist nicht Inhalt dieser Arbeit, Übergänge zwischen verschiedenen Hyperflächen zu beschreiben. Der Index n wird daher in Zukunft unterdrückt, da nur der elektronische Grundzustand betrachtet wird.

Das elektronadiabatische Potential $E(\{U_j\})$ kann noch weiter in die zwei Teile $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{u_i\})$ und $W_{\text{sub}}(\{u_i\})$ zerlegt werden:

$$\begin{aligned} E(\{U_j\}) &= V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{u_i\}) + W_{\text{sub}}(\{u_i\}) \\ \{u_i\} &= (u_1, u_2, \dots, u_N) \end{aligned} \quad (\text{III.1.13 - 14})$$

$W_{\text{sub}}(\{u_i\})$ beschreibt die Wechselwirkung der Kerne im Substrat ohne Ankopplung an das Adsorbat, $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{u_i\})$ die Wechselwirkung des Adsorbates mit dem Substrat. Die beziehungsweise Behandlung dieser beiden Potentialteile der elektronadiabatischen Hyperfläche ist Gegenstand des nächsten Abschnitts.

III.2. Die Behandlung der elektronadiabatischen Potentialhyperfläche

III.2.a) Das Chemisorptionsproblem: Berechnung der Hyperfläche

Grundlage für alle späteren Handhabungen im Formalismus ist die elektronadiabatische Potentialhyperfläche. Ihre Berechnung, das heißt die Berechnung der elektronischen Energie des Systems Adsorbat/Substrat in Abhängigkeit von der festgehaltenen Kernkonfiguration $\{U_j\}$, wird im folgenden als das "Chemisorptionsproblem" bezeichnet. Zur Lösung des Chemisorptionsproblems existieren mehrere Verfahren: Die *effective - medium* - Ansätze [59], Entwicklungen des Potentials nach Potenzen der Überlappung [60], S - Matrix - Formalismen für *evanescent - waves* [61] und Modelloperatoransätze. Am besten geeignet erscheint dabei ein Modellhamiltonoperatoransatz, da er auf die Konfigurationen der Kernkoordinaten einerseits flexibel reagieren kann, andererseits mit einem vernünftigen Rechenaufwand befriedigende Ergebnisse zeitigt. Der hier benutzte Modelloperator wird von Doyen et al. angegeben [62]. Er beschreibt die Wechselwirkung eines adsorbierten Teilchens mit einem senkrecht zur Oberfläche unendlich ausgedehnten Übergangsmetall. In einer ersten Aufteilung gliedert er sich in drei Teile:

$$H = H_{Ad} + H_{Met} + H_{Ad-Met} \quad (III.2.1)$$

Dabei beschreibt H_{Ad} die elektronische Konfiguration des Adsorbatatoms und H_{Met} diejenige des Metalls, H_{Ad-Met} enthält vereinfacht gesagt die explizite Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Metall. Die elementaren Wechselwirkungen, die dabei beschrieben werden müssen, sind einesteils elektrostatischer Natur, wie die gegenseitige Abstoßung der Kerne, andernteils quantenmechanischen Ursprungs, etwa die durch die elektrostatische Wechselwirkung induzierte Elektron - Elektronstreuung. Auf welche Weise diese Wechselwirkungen berücksichtigt werden, zeigt die verfeinerte Schreibweise des Operators.

Er enthält die folgenden Terme (Erklärung der Terme nach Gl.(III.2.5)):

$$\begin{aligned}
 H_{Ad} &= \sum \langle A_s | T + V_{Adcore} | A_s \rangle n_{As} + \sum \langle A_s B_t | V_{el-el} | A_s B_t \rangle n_{As} n_{Bt} \\
 H_{Met} &= \sum \langle k_s | T + V_{Met} | k_s \rangle n_{ks} + \sum \langle k_s | V_{Adcore} | l_s \rangle c_{ks}^\dagger c_{ls} \\
 &\quad + \sum \langle k_s l_t | V_{el-el} | m_s n_t \rangle c_{ks}^\dagger c_{lt}^\dagger c_{ms} c_{nt} \\
 H_{Ad-Met} &= \sum [\langle A_s | T + V_{Adcore} + V_{Met} | k_s \rangle c_{As}^\dagger c_{ks} + \text{herm.konj.}] \\
 &\quad + \sum [\langle A_s B_t | V_{el-el} | A_s k_s \rangle n_{As} c_{Bs}^\dagger c_{ks} + \text{herm.konj.}] \\
 &\quad + \sum \langle A_s k_t | V_{el-el} | A_s l_t \rangle n_{As} c_{kt}^\dagger c_{lt} \\
 &\quad + \sum [\langle A_s B_t | V_{el-el} | k_s l_t \rangle c_{As}^\dagger c_{Bt}^\dagger c_{ks} c_{lt} + \text{herm.konj.}] \\
 &\quad + \sum [\langle A_s l_t | V_{el-el} | k_s m_t \rangle c_{As}^\dagger c_{lt}^\dagger c_{ks} c_{mt} + \text{herm.konj.}] \\
 &\quad + V_{core-core} - Q^2 V_{im}(R_z);
 \end{aligned}
 \tag{III.2.2 - 4}$$

Hierin ist die Annahme eingearbeitet, daß sich die Abstoßung der Metallelektronen und Adsorbatelektronen mit der Anziehung der Adsorbatelektronen durch den positiven Metallhintergrund näherungsweise kompensiert. Das heißt:

$$\left[\sum \langle k_s l_t | V_{el-el} | A_t B_t \rangle + \langle A_t | V_{Met} | B_t \rangle \right] c_{At}^\dagger c_{Bt} \approx 0; \tag{III.2.5}$$

Zuerst zur Notation des hier in zweiter Quantisierung wiedergegebenen Operators. Die Operatoren n sind als Besetzungszahloperatoren $c^\dagger c$, die $c^\dagger$ und c als Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren von Elektronen zu verstehen, wobei (die hier unterdrückten) Indizes für Elektronenwellenfunktion (1. Index) und z -Komponente des Spins (2. Index) stehen. Hierbei bedeuten A und B Adsorbatorbitale, (k, l, m, n) stehen für Elektronenbasisfunktionen aus dem Metall. Die mit s und t bezeichneten z -Komponenten der Elektronenspins können die Werte $+1$ oder -1 annehmen. Die Operatoren, deren Matrixelemente mit den Elektronenzuständen die Wechselwirkungsstärke festlegen, sind: T für die kinetische Energie, V_{Adcore}

bzw. V_{Met} für die Kernpotentiale des Adsorbates und die positive Hintergrundladung des Metalls, sowie $V_{\text{el-cl}}$ für die gegenseitige Elektronenabstoßung. Zusätzlich geht noch die Wechselwirkung des positiven Adsorbatkerns mit der positiven Hintergrundladung des Metalls als $V_{\text{core-core}}$ ein, schließlich beschreibt $-Q^2 V_{\text{im}}(R_z)$ die Anziehung des positiv geladenen Adsorbatkerns durch sein negatives Bild im Metall mit R_z als senkrechtem Abstand zum Metall, $V_{\text{im}}(R_z)$ als Bildkraftpotential einer Einheitsladung und Q der Effektivladung des Adsorbats.

Um die große Zahl an Vielzentrenintegralen vor allem in den Zweielektronentermen zu berechnen, wird nicht auf direkte Integration der (nach Diskretisierung bis zu zwölfdimensionalen) Integrale zurückgegriffen, sondern es werden bewährte Näherungsverfahren aus der Quantenchemie angewendet, die auf Ein- und Zweizentrenintegrale führen (so z.B. die Wolfsberg-Helmholz-Formel [63] und die Mulliken-Näherung für Zweielektronenintegrale [64]). Die Matrixelemente werden damit auf rationale Funktionen der Überlappung von Metall- und Adsorbatorbitalen zurückgeführt. Dabei beschreiben die verbliebenen Zweizentrenintegrale, wie etwa $\langle A_s | k_s \rangle$, die Überlappung der Wellenfunktionen. Die Einzentrenintegrale der Art von $\langle A_s B_t | V_{\text{el-cl}} | A_s B_t \rangle$ beschreiben die Größe der Wechselwirkung, die bei sich völlig überlappenden Orbitalen zu erwarten wäre. Mit diesen Näherungen erhält man zum Beispiel:

$$\langle A_s B_t | V_{\text{el-cl}} | k_s l_t \rangle \rightarrow \langle A_s B_t | V_{\text{el-cl}} | A_s B_t \rangle \langle A_s | k_s \rangle \langle B_t | l_t \rangle$$

$$\langle k_s | V_{\text{Adcore}} | l_s \rangle \rightarrow \langle A_s | V_{\text{Adcore}} | A_s \rangle \langle k_s | A_s \rangle \langle A_s | l_s \rangle$$

(III.2.6-7)

Die Proportionalität zur Überlappung bedingt eine Einschränkung der Wechselwirkung auf eine Umgebung des adsorbierten Teilchens und erfordert die Einführung einer effektiven elektrostatischen Wechselwirkung, wobei verlorengegangene Elektron-Elektronrepulsionen kollektiv durch Abschirmungseffekte der felderzeugenden Ladungen wiedergegeben werden.

Damit wird eine Parametrisierung der verbliebenen Matrixelemente der elektrostatischen Wechselwirkung durchgeführt. Terme der Art $\langle A_s B_t | V_{\text{el-cl}} | A_s B_t \rangle$ und $\langle A_s | V_{\text{Adcore}} | A_s \rangle$ werden nicht durch direkte Integration aus den Wellenfunktionen

erhalten, sondern asymptotisch an die experimentell bekannten Eigenschaften der separierten Systeme Adsorbat/Metall angepaßt.

So gilt etwa:

$$\langle A_s | V_{\text{Adcore}} | A_s \rangle < \langle k_s | A_s \rangle < \langle A_s | I_s \rangle \rightarrow \langle k_s | A_s \rangle > U_{\text{As}}^{\text{GMS}} \langle A_s | I_s \rangle \quad (\text{III.2.8})$$

wobei $U_{\text{As}}^{\text{GMS}}$ (Goeppert – Mayer – Sklar – Potential, [64]) als Eingabeparameter behandelt wird.

Im Bereich gegenseitiger Wechselwirkung werden diese Größen dann einer Renormalisierung unterworfen, um die erwähnten kollektiven Effekte zu berücksichtigen. Eine weitere Konsequenz dieser Vorgehensweise ist die Wiedergabe der langreichweitigen Wechselwirkung von geladenen Teilchen mit dem Elektronengas des Metalls durch ein "Bildkraftpotential".

Die wichtigsten Parameter, die auf diese Weise in den Modelloperator eingehen, sind

a) für das Adsorbat:

Wellenfunktionen der in die Rechnung einbezogenen Adsorbatorbitale [65], Coulomb – und Austauschintegrale der Orbitale, Matrixelemente des Kernpotentials, Bildkraftadien des Adsorbats.

b) für das Metall:

b1) sp – Elektronen (Sommerfeld – Metall): Potentialtiefe, Austrittsarbeit, Fermienergie, Hybridisierungslücke.

b2) d – Elektronen: Gitterkonstanten des Kristalls, Wellenfunktionen der d – Orbitale [65], Parameter für die T – B – Methode [62].

b3) Kernelektronen der Metallatome: wie b2), jedoch ohne T – B – Methode.

c) für die Wechselwirkung:

"Yukawaparameter" (Beschreibung der Abschirmung von Ladungen), Goepert – Mayer – Sklar – Potential, Bildkraftbeschreibung.

Natürlich ist es unmöglich, das Quasikontinuum der Zustände des Metalls exakt in

die Wechselwirkungen einzubeziehen. Man führt dazu eine Diskretisierung des Kontinuums durch, die exakt auf einen repräsentativen Satz von Metallzuständen führt. Der mit diesem Verfahren erhaltene Operator wird anschließend in einem *spin unrestricted* Hartree – Fock – Verfahren gelöst. Er liefert als Ergebnis für eine Konfiguration $(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ je einen Punkt auf der Potentialhyperfläche $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ sowie die zu diesem Punkt gehörigen Hartree – Fock – Wellenfunktionen. Die Energie $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ ergibt sich dabei als Differenz der Energien der besetzten Hartree – Fock – Zustände im separierten und wechselwirkenden System.

III.2.b) Taylorentwicklung des Vielteilchenpotentials nach den Substrat- atomauslenkungen

Zuerst wird das in Kap.III.2.a berechnete Vielteilchenpotential $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ für die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat betrachtet. (Das Potential $W_{\text{sub}}(\{\mathbf{u}_i\})$, das die Substratwechselwirkung ohne Adsorbatkopplung beschreibt, wird unter c) näher untersucht.) Die erste dabei auftretende Problematik liegt in der Komplexität der Wechselwirkung Adsorbat – Substrat. Als Vielteilchenpotential bietet es wenig Raum für Interpretationen und in dieser Form fast keine Chance für eine Behandlung. Diese würde die Integration einer hochdimensionalen (6 Freiheitsgrade bereits für ein Gasatom und nur ein Substratom) partiellen Differentialgleichung mit nichtseparabilem Potential bedeuten, die bei dem derzeitigen Stand der numerischen Mathematik nicht behandelbar ist.

Ein Ansatzpunkt der Behandlung gründet sich auf den Wertebereich in den einzelnen Koordinaten: Während der Wertebereich für die Gasatomkoordinate $\mathbf{R}$ unbeschränkt bleiben muß, da es sich im gesamten Raum vor dem Substrat aufhalten kann, lassen sich die Auslenkungen der Substratome innerhalb fest umschriebener Grenzen festlegen, da sie sich selbst bei Rekonstruktionen, in denen die Substratome in der ursprünglichen Oberflächenzelle verbleiben, nur endlich

weit aus ihren ursprünglichen Gleichgewichtslagen entfernen. Gemessene Werte liegen innerhalb von wenigen Prozent der Gitterkonstanten für Relaxationen und Deformationen, bis zu etwa halben Gitterkonstanten bei displaziven Rekonstruktionen [66]. Destruktive Umlagerungen der Oberfläche, bei denen ein Teilchentransport über mehrere Gitterkonstanten hinweg erfolgt, werden in der vorliegenden Arbeit nicht behandelt.

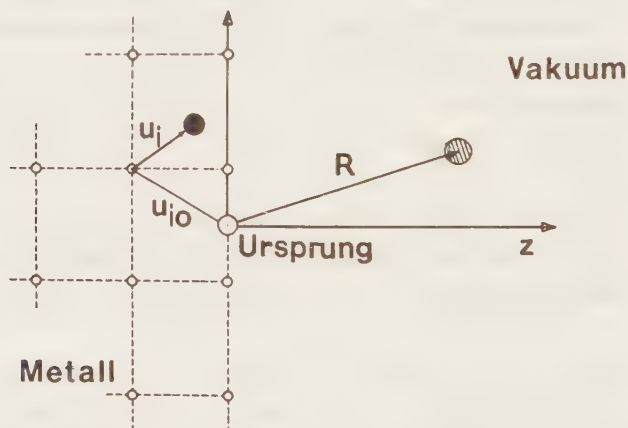


Abb. 1: Schematische Darstellung von Adsorbat und Substrat. Die Koordinaten R , u_i , u_{i0} und z .

Kleine Auslenkungen in den Substratomkoordinaten legen eine Taylorentwicklung um die Gleichgewichtslagen der Substratome nahe,

$$V_{Ad-sub}(R, \{u_i\}) = V_{nat}(R) + \sum V_{\mu}(R) u_{\mu} + \frac{1}{2} \sum V_{\mu\nu}(R) u_{\mu} u_{\nu}$$

$$(\mu, \nu) \in (1_x, 1_y, 1_z, \dots, N_x, N_y, N_z)$$

$$V_{\mu}(R) = \partial V_{Ad-sub} / \partial u_{\mu}$$

$$V_{\mu\nu}(R) = \partial^2 V_{Ad-sub} / \partial u_{\mu} \partial u_{\nu}$$

(III.2.9 - 12)

während die funktionelle Abhängigkeit in der Gasatomkoordinate beibehalten wird.

Die einzelnen Größen haben folgende Bedeutung: $V_{\text{stat}}(\mathbf{R})$ ist dasjenige Potential, das man erhält, wenn man die Wechselwirkung eines Gasatoms mit einem starren Festkörper berechnet, dessen Atome des Festkörpers sich auf den ungestörten Gleichgewichtspositionen befinden. Aus diesem Grund besitzt dieser Term den Index "stat". Die Terme der linearen Kopplung $V_{\mu}(\mathbf{R})$ entsprechen der negativen Kraft, die durch das Adsorbat auf die Substratome ausgeübt wird. Sie tragen in Verbindung mit den Auslenkungen $\mathbf{u}_i = (u_{ix}, u_{iy}, u_{iz})$ (vgl. Abb. 1) zur Änderung des Gesamtpotentials bei Verschiebung einzelner Substratome bei. Wie später gezeigt werden wird, ergeben diese Terme die ausschlaggebende Kraft für die Deformation des Substrats bei der Präsenz des Adsorbats.

Es gibt ein zweites Phänomen bei der Kopplung eines Adsorbates an die Substratoberfläche, nämlich die Änderung der spektralen Dichte $\varrho(\omega)$ der Substratombewegung im Frequenzspektrum der Phononen. Es wird oft beobachtet, daß die Kraftkonstanten, die zur Wiedergabe des Phononspektrums bei einer reinen Oberfläche geeignet sind, beim Übergang zu einer adsorbatbedeckten Oberfläche abgeändert werden müssen [67]. Dieser adsorbatbedingten Änderung der Kraftkonstanten tragen die Terme 2. Ordnung $V_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ in der Taylorentwicklung Rechnung. Sie bringen zusätzliche Terme in die dynamische Matrix [68] des Substrats ein, was zu einer modifizierten korrelierten Bewegung der Substratome und zu einer neuen Frequenzverteilung führt. Die Berücksichtigung dieser Terme bietet die interessante Möglichkeit zu einer Verschiebung der Schwingungsfrequenzen zu sehr niedrigen Werten – das heißt zu "weichen" Moden der Substratome. In diesen "weichen" (*soft*-) Moden genügt bereits eine geringe, auf ein Substratom ausgeübte Kraft, um starke Verschiebungen der beteiligten Atome zu erzielen.

Die Entwicklung wird hier nach den Termen 2. Ordnung abgebrochen. Bei einer Einbeziehung höherer Terme der Entwicklung würde die Möglichkeit zu einer harmonischen Näherung für die Beschreibung des Substrats verbaut (d. h., die Beschreibung der korrelierten Bewegungen der Substratome könnte sich nicht mehr der einfachen Eigenschaften der harmonischen Oszillatoren als Bosonen bedienen). Wie diese "harmonische" Näherung für das Teilpotential $W_{\text{sub}}(\{\mathbf{u}_i\})$

verwendet wird, um das Substrat zu beschreiben, wird im nächsten Abschnitt erläutert.

III.2.c) Die harmonische Näherung, Transformation auf Normalkoordinaten des Substrats

Zur Beschreibung des Substrats geht man in dieser Näherung ebenfalls von einer Taylorreihe aus, wobei das Potential W_{sub} zwischen den Substratatomen der Masse m um die Gleichgewichtslagen (= Gitterplätze des ungestörten Kristalls) der N Substratome entwickelt wird. Die Masse m der Substratome wird hierbei in die generalisierte Koordinate q_{μ} einbezogen.

$$W_{\text{sub}}(\{q_i\}) = W_0(\{0\}) + m^{-1/2} \sum W_{\mu}(\{0\}) q_{\mu} + 1/(2m) \sum W_{\mu\nu}(\{0\}) q_{\mu} q_{\nu}$$

$$W_{\mu}(\{0\}) = \partial W_{\text{sub}} / \partial u_{\mu}$$

$$W_{\mu\nu}(\{0\}) = \partial^2 W_{\text{sub}} / \partial u_{\mu} \partial u_{\nu}$$

$$q_{\mu} = m^{1/2} u_{\mu}.$$

(III.2.13 - 16)

Da die Entwicklung um die Gleichgewichtslagen $\{0\}$ erfolgte, verschwinden die Terme $W_{\mu}(\{0\})$. Bei der Setzung $W_0(\{0\}) = 0$ benutzt man die Normierungsfreiheit des Energienullpunkts und erhält als einzig verbleibende Terme in Matrixschreibweise:

$$W_{\text{sub}}(\{q_i\}) = \frac{1}{2} \mathbf{q}^t \mathbf{F} \mathbf{q} \quad (\text{III.2.17})$$

wobei $\mathbf{F}$ die durch die $W_{\mu\nu}(\{0\})/m$ aufgebaute reelle $(3N \times 3N)$ -Matrix ist, die oft auch als Kraftkonstantenmatrix oder dynamische Matrix bezeichnet wird. $\mathbf{q}$ ist ein reeller $(1 \times 3N)$ -Spaltenvektor, $\mathbf{q}^t$ ein $(3N \times 1)$ -Zeilenvektor mit jeweils $\mathbf{q}_i$ als i -ter dreidimensionaler Komponente $\mathbf{q}_i = (q_{ix}, q_{iy}, q_{iz})$.

Ein System dieser Form mit durch $\mathbf{F}$ vermittelten Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen Substratatombewegungen kann nun durch eine Hauptachsentransformation auf eine diagonale Gestalt mit neuen generalisierten Koordinaten – den Normalkoordinaten – gebracht werden. Sie ergeben sich unter dem Ansatz $\mathbf{q} = \mathbf{c} \cos(\omega t + \alpha)$, wobei $\mathbf{c}$ ein konstanter reeller $(1 \times 3N)$ –Spaltenvektor ist, als Lösung des Eigenwertproblems [68]

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \omega^2 \mathbf{c} \quad (\text{III.2.18})$$

Die Eigenvektoren $\mathbf{c}$ dieses Systems stellen die Verbindung zu den gesuchten Normalkoordinaten $\{\mathbf{Q}_i\}$ (mit $\mathbf{Q}_i = (Q_{ix}, Q_{iy}, Q_{iz})$ als dreidimensionalen Koordinaten), $\{\mathbf{Q}_i\} = (\mathbf{Q}_1, \mathbf{Q}_2, \dots, \mathbf{Q}_N)$ des Systems her. Diese lassen sich durch die unitäre (orthogonale) Transformationsmatrix $\mathbf{S}$, ($\mathbf{S}$ reell, $(3N \times 3N)$)

$$\mathbf{S} = [\mathbf{c}_1 | \mathbf{c}_2 | \dots | \mathbf{c}_{3N}] \quad (\text{III.2.19})$$

als Linearkombination der $\{\mathbf{q}_i\}$ darstellen:

$$\mathbf{Q} = \mathbf{S}^t \mathbf{q} \quad (\text{III.2.20})$$

In der durch die Transformationsmatrix $\mathbf{S}$ vermittelten Form schreibt sich das Substratpotential $W_{\text{sub}}\{\mathbf{Q}_i\}$ wie folgt:

$$W_{\text{sub}}\{\mathbf{Q}_i\} = \frac{1}{2} \sum \omega_\mu^2 Q_\mu^2 \quad (\text{III.2.21})$$

Damit ist das Substratpotential als ein nichtgekoppelter Satz von harmonischen Potentialen dargestellt.

III.3. Aufspaltung des vollständigen Hamiltonoperators

Der Hamiltonoperator für die Dynamik der Kernbewegung auf der elektron-adiabatischen Potentialfläche lautet in der in Kapitel III.2. entwickelten harmonischen Näherung:

$$H = T_{Ad} + V_{Ad-sub}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\}) + H_{sub}$$

$$H_{sub} = T_{sub} + W_{sub}(\{\mathbf{Q}_i\})$$

(III.3.1 - 2)

mit $V_{Ad-sub}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ in der durch (III.2.9) taylorentwickelten Form, $W_{sub}(\{\mathbf{Q}_i\})$ wie in Gl.(III.2.21) angegeben.

Dabei läuft der Index, der die Substratome bezeichnet, über alle Atome des makroskopischen Kristalls. Die Koordinate $\mathbf{R}$ des Gasatoms ist prinzipiell unbeschränkt. Damit beschreibt dieser Operator formal sowohl die nichtlokalen Streuzustände weit vor der Oberfläche als auch die kollektiven Anregungen der Substratome in Form der Volumenphononen. Beide nichtlokalen Phänomene sind kein Gegenstand dieser Untersuchungen, das Augenmerk gilt vielmehr einer lokalen Oberflächenregion beiderseits der Grenzfläche Kristall/Vakuum. Hier ist der Bereich der starken Wechselwirkung zwischen Adsorbatatom und Substratomen, die sich in einer örtlich begrenzten Veränderung der Struktur der Oberfläche niederschlägt. Es gilt sogar folgende Überlegung: Um die nichtlokalen Effekte im Streukontinuum in Verbindung mit der Oberflächendeformation richtig zu beschreiben, wäre es verfehlt, in einem globalen Ansatz Gl.(III.3.1) lösen zu wollen, wie das folgende Beispiel von Lennard - Jones [28] zeigt.

Bei der Beschreibung der Haftwahrscheinlichkeit in einem störungstheoretischen Ansatz besitzt das Gasatom eine Wellenfunktion, die an der Oberfläche des Kristalls verschwindet, da das Gasatom nicht in den Kristall eindringen darf. Dabei werden bei kleiner Energie des Gasatoms und dementsprechend großen Wellenlängen die Matricelemente mit lokalen Wechselwirkungen an der Kristalloberfläche verschwinden. Haftwahrscheinlichkeiten von Null im Gegensatz

zur Realität sind die Folge. Dieses Paradoxon ging als "Transmissionsproblem" in die Literatur ein. So hat sich gezeigt, daß eine globale Behandlung zumindest in dieser Näherung verfehlt war, und es vermutlich – ohne grundsätzlich neue Techniken – bleiben wird.

Vielversprechender erscheint es, die auf das Problem natürlich aufgeprägte Struktur auszunutzen. Man extrahiert dazu den lokalen Anteil des Problems in einer Aufspaltungstechnik (*quantum partitioning*) und löst diesen Teil in einer möglichst guten Näherung. Danach wird dieser Teil wieder in das Kontinuum der nichtlokalen Zustände eingebettet, wobei wegen der schwächeren Kopplung zu diesen Teilen einfachere Verfahren gangbar sind.

Doyen und Grimley [69] haben zu diesem Zweck die Aufspaltung

$$H = H_{\text{nonloc}} + H_{\text{loc} - \text{nonloc}} + H_{\text{loc}} \quad (\text{III.3.3})$$

vorgeschlagen. Ausgehend von einem vollständigen Funktionensatz $\mathbf{B}$ zur Beschreibung der Kernbewegung von Adsorbat und Substratatom, der neben den Substratzuständen $|\text{Substrat}\rangle$ lokale Adsorbatzustände $|\text{loc}\rangle$ und nichtlokale (Streu-) Zustände $|\text{nonloc}\rangle$ des Adsorbates beinhaltet,

$$\mathbf{B} = \{ (\{ |\text{loc}\rangle \} \cup \{ |\text{nonloc}\rangle \}) \otimes \{ |\text{Substrat}\rangle \} \} \quad (\text{III.3.4})$$

läßt sich diese Aufspaltung wie folgt bewerkstelligen: Zuerst werden die Projektoren $\mathbf{P}$ und $\mathbf{Q}$ definiert:

$$\mathbf{P} = \sum |\text{loc}\rangle \langle \text{loc}| \cdot \mathbf{1}_{\text{Substrat}} \quad (\text{III.3.5})$$

$$\mathbf{Q} = \sum |\text{nonloc}\rangle \langle \text{nonloc}| \cdot \mathbf{1}_{\text{Substrat}} \quad (\text{III.3.6})$$

$$\mathbf{P} + \mathbf{Q} = \mathbf{1}_H \quad (\text{III.3.7})$$

und damit gilt:

$$H_{\text{loc}} = \mathbf{P} H \mathbf{P} \quad (\text{III.3.8})$$

$$H_{\text{nonloc}} = \mathbf{Q} H \mathbf{Q} \quad (\text{III.3.9})$$

$$H_{\text{loc} - \text{nonloc}} = \mathbf{P} H \mathbf{Q} + \mathbf{Q} H \mathbf{P} \quad (\text{III.3.10})$$

H_{nonloc} enthält dabei keine gebundenen Zustände, sondern beschreibt das Streukontinuum. H_{loc} andererseits behandelt die gebundenen Zustände des Gasatoms vor der Oberfläche und den Kristall. Beide Bereiche werden durch die Wechselwirkung $H_{\text{loc} - \text{nonloc}}$ gekoppelt, die die Übergänge zwischen dem lokalen und dem nichtlokalen Bereich vermittelt.

Die Basis B_{loc} , die den Hilbertraum von H_{loc} aufspannt, hat die Form:

$$B_{\text{loc}} = \{ \{ | \text{loc} \rangle \} \otimes \{ | \text{Substrat} \rangle \} \} \quad (\text{III.3.11})$$

H_{loc} enthält also noch kollektive Anregungen der Substratatome, die für eine örtlich begrenzte Beschreibung schlecht geeignet sind. Deswegen wird in Anlehnung an eine andere Idee der Aufspaltung, die von Lin und Adelman [32] stammt, der nichtlokale Teil der kollektiven Anregungen des Metalls zusätzlich absepariert. Die lokalen Substratanregungen werden hier mit $| \text{lokale Moden} \rangle$, die nichtlokalen mit $| \text{Bad} \rangle$ bezeichnet. Dabei wird das Substrat in eine oberflächennahe Zone, die zusammen mit der lokalen Beschreibung des Gasteilchens dem "primären" Hamiltonoperator H_{prim} zugrundeliegt, und das Kristallinnere zerlegt,

$$H_{\text{loc}} = H_{\text{prim}} + H_{\text{prim} - \text{Bad}} + H_{\text{Bad}} \quad (\text{III.3.12})$$

$$B_{\text{loc}} \rightarrow \{ \{ | \text{loc} \rangle \} \otimes (\{ | \text{lokale Moden} \rangle \} \cup \{ | \text{Bad} \rangle \}) \} \quad (\text{III.3.13})$$

$$B_{\text{prim}} = \{ \{ | \text{loc} \rangle \} \otimes \{ | \text{lokale Moden} \rangle \} \} \quad (\text{III.3.14})$$

wobei die Zerlegung wieder nach dem Beispiel von (III.3.4 – 10) vorgenommen wird. Damit erhält man mit H_{prim} die erwähnte Oberflächenzone, in der die Wechselwirkungen so gut als möglich beschrieben werden sollten. H_{Bad} übernimmt (ähnlich wie in der Thermodynamik das Wärmebad) die Rolle eines unendlich großen Reservoirs, und $H_{\text{prim} - \text{Bad}}$ ermöglicht den Energieaustausch zwischen den Teilsystemen.

Damit ist der lokale "Reaktionsbereich" aus dem Gesamtsystem extrahiert. Man besitzt mit H_{prim} eine Beschreibung der senkrecht zur Oberfläche begrenzten Zone der stärksten Adsorbat – Substratwechselwirkung.

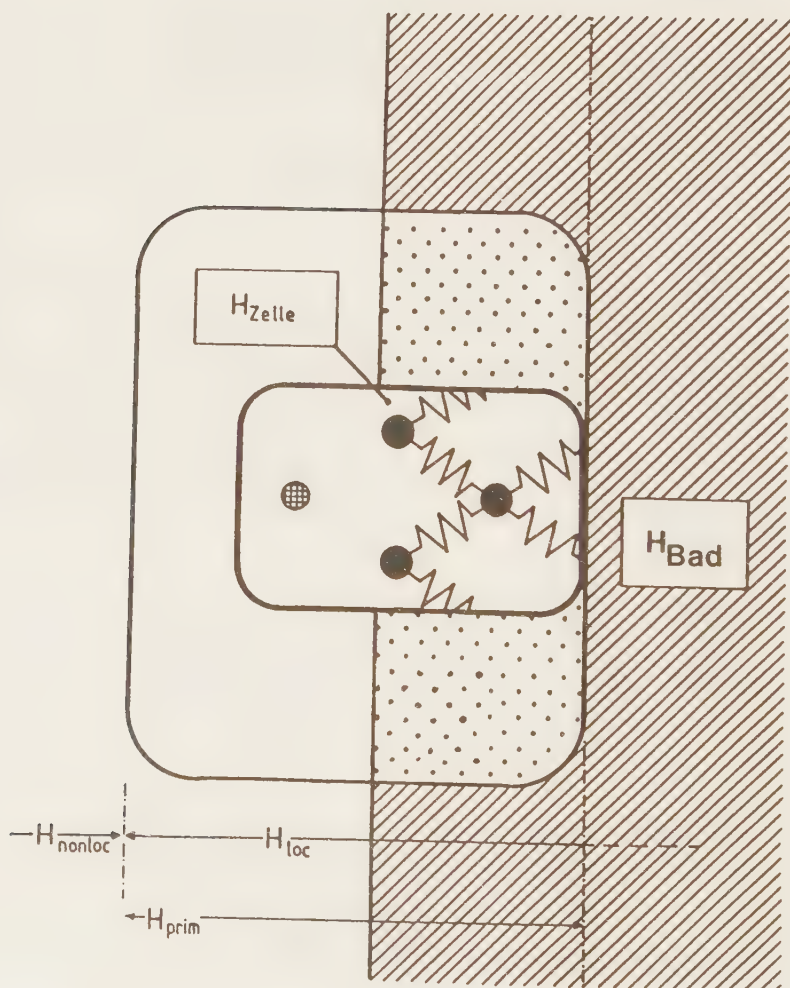
Nun ist es jedoch nicht nötig, das lateral unendlich ausgedehnte System wirklich als

zweidimensional unbegrenztes Gebiet zu behandeln. Die Oberfläche besitzt ja als Kristalloberfläche eine periodisch wiederkehrende Struktur in den zwei zu ihr parallelen Richtungen. Ein bevorzugter Adsorptionsplatz für das Gasatom kehrt nach einem mehr oder minder großen Translationsvektor wieder. Damit hat man aus der Theorie der Bandstrukturrechnung noch ein hervorragendes Hilfsmittel zur Verfügung. Nimmt man dazu an, daß das Gasteilchen an einer Stelle adsorbiert wurde, und greift dann diejenigen nächstgelegenen Substratome aus dem Kristall heraus, für die die Interaktion nennenswerte Größen annimmt, so definiert man mit diesen Atomen eine Oberflächenzelle, die sich periodisch wiederholt. Es ist also nicht nötig, alle Zellen getrennt zu behandeln, sondern es genügt wegen der Translationsinvarianz die Betrachtung einer einzigen Oberflächenzelle, für die der Operator H_i^{Zelle} steht.

$$H_{\text{prim}} = \sum H_i^{\text{Zelle}} + \sum H_{ij}^{\text{Zelle-Zelle}} \quad (\text{III.3.14})$$

Die Wechselwirkung der Zellen $H_{ij}^{\text{Zelle-Zelle}}$ untereinander kann in einer Oberflächenbandstrukturrechnung behandelt werden, wobei die Quantendiffusion des Adsorbates auf der Oberfläche unter Berücksichtigung des selbsterzeugten Verzerrungsfeldes beschrieben wird. Damit ist der erste Punkt des Interesses der Operator H_i^{Zelle} der Oberflächenzelle. Seine Behandlung steht im Mittelpunkt von Kapitel IV.

Abb. 2: Aufspaltung des physikalischen Systems in lokale und nichtlokale Zonen. Gezeigt sind der Bereich der Gasteilchenstreu Zustände vor dem Metall, das Innere des Metalls als Phononenreservoir und die lokale Oberflächenzone. Die Aufspaltung in Oberflächenzellen ist angedeutet.



III.4. Deformationsresonanztheorie

Die vorstehenden Abschnitte geben einen Teil des in dieser Arbeit verwendeten Formalismus wieder, der zu einem größeren Apparat gehört, und der an dieser Stelle definiert werden soll: die Deformationsresonanztheorie. Sie ist besonders an die Gegebenheiten eines Systems aus lokalen und nichtlokalen Anteilen angepaßt. In einer ersten, groben Definition, die die grundsätzliche Arbeitsweise allgemein beschreibt, besteht sie aus drei Hauptteilen:

- i) Extraktion des lokalen Bereichs starker Wechselwirkung aus dem Gesamtproblem.
- ii) Lösung des lokalen Bereichs ($\rightarrow$ Deformationsresonanz).
- iii) Einbettung der Deformationsresonanz in das Gesamtproblem.

Die verfeinerte Darstellung der vorstehenden Punkte sieht bei der Anwendung der Deformationsresonanztheorie auf das Gasteilchen/Oberflächenproblem so aus:

i) Zum ersten Schritt der Extraktion des lokalen Teils aus dem Gesamtproblem gehört die Berechnung der elektronadiabatischen Potentialflächen, die man nach Einführung der Born – Oppenheimer – Näherung mithilfe einer Chemisorptionsrechnung aus dem elektronischen Problem gewinnt. Diese noch für das Gesamtproblem aus lokalen und delokalisierten Anteilen gültige Potentialfläche wird so umgeschrieben, daß sie eine für die Aufspaltung (Partitionstechnik) geeignete Form besitzt. Konkret bedeutet das die Taylorentwicklung des Vielteilchenpotentials nach den Auslenkungen der Substratome; durch den Abbruch der Reihenentwicklung wird eine erste Näherung in der Behandlung des Potentials vor der Aufspaltung eingeführt. Die Extraktion des lokalen Bereichs wird danach, wie in Kap.III.3. gezeigt, durch eine Projektion auf den lokalen und nichtlokalen Teil einer vollständigen Basis erreicht. Diese Aufspaltung selbst besitzt nicht den Charakter einer Näherung, in der gewisse Anteile der Wechselwirkung einfach vernachlässigt werden. Das Gesamtpotential ist vor und nach der Partition dasselbe, da die Summe der verwendeten Projektoren der Einsoperator ist.

ii) Der zweite, wesentliche Schritt ist die Behandlung des lokalen Teils. Sie wird mit den Methoden des Kapitels IV. durchgeführt. Man erhält eine Beschreibung der korrelierten Bewegung von Adsorbat – und Substratatomten, die "Deformationsresonanz". Ihre durch den vorgestellten Formalismus zu erfassenden Eigenschaften sind wichtig, weil sich in ihrem örtlich begrenzten Definitionsgebiet die wesentlichen Phänomene wie Oberflächendeformation und Energieaustausch Adsorbat/Substrat abspielen. Die Bezeichnung "Resonanz" wurde von Doyen [70] gewählt, weil diese Vielteilchenwellenfunktion streng genommen genauso wenig eine Wellenfunktion des Gesamtproblems darstellt, wie die Orbitale eines isolierten Atoms bei der Beschreibung eines Festkörperatoms in Wechselwirkung mit seiner Umgebung Wellenfunktionen des Festkörpers bilden: Hier wie dort wird die Gesamtwellenfunktion erst durch die Einbeziehung der Kopplung an die Umgebung aufgestellt, die in Teilschritt iii) erfolgt. Dieses Beispiel legt jedoch nahe, daß diese Kopplung um so unbedeutendere Auswirkungen auf die Wellenfunktion zeitigt, je tiefer der lokale Zustand auf der Energieskala liegt (innere Orbitale eines Atoms in einem Kristall nähern sich immer mehr der Form ungestörter Atomorbitale an). Die tiefliegenden Zustände unserer Deformationsresonanzen sind deshalb gute Basisfunktionen zur Beschreibung des gesamten Problems.

iii) Der dritte Schritt, die Einbettung in die nichtlokalen Anteile, hat bei unserem Problem in drei Teilen zu erfolgen. Als erstes werden die Oberflächenzellen untereinander gekoppelt. Dies geschieht mit einem Bandstrukturformalismus, der in Kapitel VI. näher beschrieben wird. Die Lösung dieses primären Bereichs, der die gesamte korrelierte Adsorbat – Substratbewegung in der Oberflächenregion beschreibt, ist das Ziel dieser Arbeit. Die noch zu einer vollen Bearbeitung der Deformationsresonanztheorie durchzuführenden Schritte, die allerdings den Rahmen dieser Dissertation sprengen, sind die Ankopplung des Kristallinneren als Phononenbad (Energiereservoir) und die Ankopplung der Gasteilchenstreu Zustände.

Damit ist der Formalismus der "Deformationsresonanztheorie" als Weg vom Gesamtproblem zum essentiellen lokalen Teil, der Deformationsresonanz, und deren Wiedereinbettung in das Gesamtproblem definiert.

IV. Der Operator der Oberflächenzelle

Nach der in Kap. III.3. erfolgten Partitionierung des Gesamthamiltonoperators in die nichtlokalen Anteile und den Operator der Oberflächenzone mit seinen durch H_i^{Zelle} beschriebenen Einzelzellen, erfolgt in diesem Kapitel die Behandlung von H_i^{Zelle} . Der erste Schritt dazu, nämlich die Beschränkung der Zahl der an dieser Zelle beteiligten Substratome, wurde bereits in Kap. III.3. erledigt (wobei die konkrete Gestalt dieser Oberflächenzellen in Kap. V.1. gezeigt werden wird). Im folgenden ist stets der auf dieser Zelle wirkende Teiloperator gemeint, wenn von H oder H_{sub} die Rede ist. Aus Gründen der Vereinfachung wird dabei die Bezeichnung "Zelle" unterdrückt.

Es wird dabei in Abschnitt IV.1. am Fall des nicht an das Adsorbat gekoppelten Substrats dargestellt, wie man die quantenmechanische Lösung für ein Potential aus ungekoppelten harmonischen Teilpotentialen erhält. Die Einbeziehung der in den Substratomauslenkungen quadratischen Terme des Adsorbat-Substratpotentials demonstriert Abschnitt IV.2. Die verbleibenden Terme der linearen Kopplung werden anschließend mit einer kanonischen Transformation ebenfalls auf Diagonalform gebracht. Es folgt eine Diskussion des entstandenen Hamiltonoperators in seiner selbstkonsistenten Form. In Abschnitt IV.3. wird die numerische Methode eingeführt, die benötigt wird, um den selbstkonsistenten Operator zu behandeln.

IV.1. Lösung des nicht an das Adsorbat gekoppelten Substratteilsystems

Ausgangspunkt für die quantenmechanische Beschreibung des Substratteilsystems ist der Operator aus Gl.(III.3.2). In der quantenmechanischen Behandlung dieses Systems müssen die Koordinaten Q_μ (Gl.III.2.21) selbstverständlich als Operatoren behandelt werden, die den entsprechenden Kommutatorrelationen $[P_\mu, Q_\nu] = i\delta_{\mu\nu}$ ($\hbar/2\pi = 1$) genügen. P_μ wird in der $\{Q\}$ -Darstellung durch $P_\mu = i\partial/\partial Q_\mu$ ersetzt.

Der Hamiltonoperator H_{sub} aus Gl.(III.3.2) läßt sich damit in der Form

$$H_{\text{sub}} = -\frac{1}{2} \sum \partial^2 / \partial Q_{\mu}^2 + \frac{1}{2} \sum \omega_{\mu}^2 Q_{\mu}^2 \quad (\text{IV.1.1})$$

schreiben. Die Lösungen zum Index μ dieser Gleichungen ergeben sich als Eigenfunktionen $\varphi_n(Q_{\mu})$ des harmonischen Oszillators mit den zugehörigen Energieeigenwerten $\varepsilon_{n\mu}$:

$$\varepsilon_{n\mu} = (n + \frac{1}{2}) \omega_{\mu}$$

$$\varphi_n(Q_{\mu}) = (\sqrt{\omega_{\mu}/\pi 2^n n!})^{-1/2} H_n(\sqrt{\omega_{\mu}} Q_{\mu}) \exp(-\omega_{\mu} Q_{\mu}^2/2) \quad (\text{IV.1.2-3})$$

$H_n(\sqrt{\omega_{\mu}} Q_{\mu})$ ist das Hermitepolynom n -ter Ordnung. Damit sind die Eigenfunktionen des Gesamtsystems in der Produktdarstellung

$$\varphi(Q_1, Q_2, \dots, Q_{3N}) = \varphi_{n_1}(Q_1) \varphi_{n_2}(Q_2) \dots \varphi_{n_{3N}}(Q_{3N}) \quad (\text{IV.1.4})$$

gegeben und die Gesamtenergie läßt sich als Summe

$$\varepsilon = \varepsilon_{n_1} + \varepsilon_{n_2} + \dots + \varepsilon_{n_{3N}} \quad (\text{IV.1.5})$$

schreiben. Die n_{μ} sind dabei als Besetzungszahlen des μ -ten Oszillators zu verstehen. Damit ist klar, daß das quantenmechanische Problem gelöst ist, sobald das korrespondierende klassische Problem auf Hauptachsenform (Gl.III.2.21) gebracht ist. Diese Ableitung wird in Verbindung mit der harmonischen Analyse aus Kap. III.2.c benötigt, wenn die quadratischen Terme der Taylorentwicklung des Potentials $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ näherungsweise in Kap. IV.2.b diagonalisiert werden sollen.

Die Beschreibung der hier dargestellten quantenmechanischen Oszillatoren läßt sich in einer algebraischen Schreibweise manchmal eleganter handhaben. Will man die Differentialoperatoren im Hamiltonoperator umgehen, empfiehlt es sich, an dieser Stelle auf Phononerzeugungs- und vernichtungsoperatoren $b_{\mu 0}^{\dagger}$ bzw. $b_{\mu 0}$ überzugehen. Es gilt dabei [71]:

$$Q_{\mu} = (2\omega_{\mu})^{-1/2} (b_{\mu 0}^{\dagger} + b_{\mu 0})$$

$$\partial/\partial Q_{\mu} = (2\omega_{\mu})^{-1/2} (b_{\mu 0} - b_{\mu 0}^{\dagger}) \quad (\text{IV.1.6} - 7)$$

mit den Vertauschungsrelationen:

$$[b_{\mu 0}, b_{\nu 0}^{\dagger}] = \delta_{\mu \nu} \quad (\text{IV.1.8})$$

Der Zusatz "o" im Index deutet an, daß es sich hier um Phononerzeugungs- und Phononvernichtungsoperatoren des ungestörten Substrats handelt. Damit geht der Substratteil des Hamiltonoperators in zweiter Quantisierung über in:

$$\frac{1}{2} \sum (-\partial^2/\partial Q_{\mu}^2 + \omega_{\mu}^2 Q_{\mu}^2) \rightarrow \sum (n_{\mu 0} + \frac{1}{2}) \omega_{\mu} \quad (\text{IV.1.9})$$

Es wird für die weitere Beschreibung jeweils diejenige der beiden äquivalenten Schreibweisen für die Substratbehandlung ausgewählt werden, die die übersichtlichere Darstellung gewährleistet.

IV.2. Die Wechselwirkung Adsorbat/Substrat in selbstkonsistenter Behandlung

IV.2.a) Die selbstkonsistente Näherung allgemein

Der Hilbertraum H , der durch die Eigenfunktionen $|\xi\rangle$ von H (d.h. H_i^{Zelle} , siehe Einleitung des Kapitels) aufgespannt wird, läßt sich aufspalten in einen Unterraum H_{Ad} , den Hilbertraum der Adsorbatwellenfunktionen, und in H_{Sub} , den Hilbertraum der Substratwellenfunktionen. Es gilt:

$$H = H_{Ad} \otimes H_{Sub} \quad (IV.2.1)$$

$$H_{Ad} = \text{span}\{|\psi_{Ad}\rangle\} \quad (IV.2.2)$$

$$H_{Sub} = \text{span}\{|\varphi_{Sub}\rangle\} \quad (IV.2.3)$$

Damit läßt sich H exakt darstellen als [72]:

$$H = \text{span}\{\{|\psi_{Ad}\rangle\} \otimes \{|\varphi_{Sub}\rangle\}\}. \quad (IV.2.4)$$

Das bedeutet, die Eigenfunktionen $|\xi\rangle$ des Zellenoperators H besitzen die Form:

$$|\xi\rangle = \sum (\lambda_k |\psi_{Ad_k}\rangle |\varphi_{Sub_k}\rangle) \quad (IV.2.5)$$

Wie in Abschnitt IV.1. gezeigt wurde, läßt sich in einer harmonischen Näherung die Lösung des Vielteilchenproblems in H_{Sub} sofort angeben. Diese Eigenschaft kann man in einem selbstkonsistenten Ansatz ausnutzen, bei dem die exakte Wellenfunktion näherungsweise durch ein Produkt $|\xi_{scf}\rangle$ (hier steht der Index "scf" für *self-consistent-field*) aus einer Adsorbateinteilchenwellenfunktion $|\psi_{Ad,scf}\rangle$ und einer Substratvielteilchenwellenfunktion $|\varphi_{Sub,scf}\rangle$ dargestellt wird.

$$|\xi_{scf}\rangle = |\psi_{Ad,scf}\rangle |\varphi_{Sub,scf}\rangle \quad (IV.2.6)$$

Wie aus Gl.(III.3.1) in Verbindung mit den Gln.(III.2.9–12) abzuleiten ist, zerfällt wegen der Taylorentwicklung in den Substratatomauslenkungen H ebenfalls in Produkte aus nur auf H_{Ad} wirkende Operatoren und nur auf H_{Sub} wirkende

Operatoren. Damit besitzt man die Möglichkeit, von dem komplexen Vielteilchensystem Adsorbat/Substrat auf ein gekoppeltes Problem aus einem Einteilchen – und einem Substratvielteilchensystem überzugehen, wobei man die Lösung des Vielteilchensystems in harmonischer Näherung sofort angeben kann. Durch die Faktorisierung (Gl.IV.2.6) wird die Wechselwirkung des einen Teilsystems auf das andere nicht exakt berücksichtigt, sondern durch ein effektives mittleres Feld beschrieben, in dem die Bewegung des jeweils anderen Teilsystems stattfindet. Diese Näherung des selbstkonsistenten Feldes ist aus dem Umgang mit Vielelektronensystemen als eine wirkungsvolle Methode bekannt und liefert dort sehr gute Ergebnisse. Hier wie dort erscheint eine exakte Behandlung wegen der kaum handhabbaren numerischen Probleme unpraktikabel.

IV.2.b) Behandlung der quadratischen Kopplung

In der Taylorentwicklung für das Adsorbat – Substratpotential Gl.(III.2.9) werden ebenfalls die generalisierten Koordinaten q_μ aus Gl.(III.2.16) eingeführt. Damit lautet die Wechselwirkung

$$V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{q_i\}) = V_{\text{stat}}(\mathbf{R}) + m^{-1/2} \sum_\mu V_\mu(\mathbf{R}) q_\mu + 1/(2m) \sum_{\mu\nu} V_{\mu\nu}(\mathbf{R}) q_\mu q_\nu \quad (\text{IV.2.7})$$

beziehungsweise in Matrixform:

$$V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{q_i\}) = V_{\text{stat}} + m^{-1/2} \mathbf{V}_{\text{lin}}^t \mathbf{q} + 1/(2m) \mathbf{q}^t \mathbf{V}_{\text{quad}} \mathbf{q} \quad (\text{IV.2.8})$$

Dabei ist $\mathbf{V}_{\text{lin}}$ der Vektor, dessen μ -te Komponente der Operator $V_\mu(\mathbf{R})$, $\mathbf{V}_{\text{quad}}$ die Matrix, deren $\mu\nu$ -tes Element der Operator $V_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ ist. Die Koordinate $\mathbf{R}$ wird in Zukunft unterdrückt. In Gl.(IV.2.8) steht wie in Gl.(III.2.17) eine in den q_μ quadratische Form $\mathbf{q}^t \mathbf{V}_{\text{quad}} \mathbf{q}$. Wäre $\mathbf{V}_{\text{quad}}$ dabei eine Matrix mit Elementen aus $\mathbb{C}$, so bereite die zusätzliche Diagonalisierung dieser Terme nach dem Muster von Gl.(III.2.17 – 21) keine Schwierigkeiten. Da diese Matrix jedoch Operatoren als Elemente enthält, ist die exakte Behandlung in der Form ausgeschlossen. Es bietet sich durch die Faktorisierung der Wellenfunktion (Gl.IV.2.6) aber die Ausnutzung

der selbstkonsistenten Näherung an. Dazu führt man $\langle V_{\text{quad}} \rangle$ ein, wobei $\langle V_{\text{quad}} \rangle$ diejenige Matrix mit Elementen aus $\mathbb{C}$ darstellt, deren $\mu\nu$ -tes Element der Erwartungswert $\langle V_{\mu\nu} \rangle$ ist:

$$(\langle V_{\text{quad}} \rangle)_{\mu\nu} = \langle \Psi_{\text{Ad}} | V_{\mu\nu} | \Psi_{\text{Ad}} \rangle \quad (\text{IV.2.9})$$

$\langle V_{\text{quad}} \rangle$ beschreibt das mittlere Feld, das vom Adsorbat ausgehend die quadratischen Kopplungen – und damit die zwischenatomaren Kräfte – im Substrat beeinflusst. Unter Ausnutzung der Identität

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger [\mathbf{V}_{\text{quad}}/m + \mathbf{F}] \mathbf{q} &= 1/(2m) \mathbf{q}^\dagger [\mathbf{V}_{\text{quad}} - \langle \mathbf{V}_{\text{quad}} \rangle] \mathbf{q} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger [\langle \mathbf{V}_{\text{quad}} \rangle /m + \mathbf{F}] \mathbf{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.10})$$

läßt sich der Hamiltonoperator H für die Zelle schreiben als:

$$\begin{aligned} H &= T_{\text{Ad}} + V_{\text{stat}} + m^{-1/2} \mathbf{V}_{\text{lin}}^\dagger \mathbf{q} + 1/(2m) \mathbf{q}^\dagger [\mathbf{V}_{\text{quad}} - \langle \mathbf{V}_{\text{quad}} \rangle] \mathbf{q} \\ &+ \frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger [\langle \mathbf{V}_{\text{quad}} \rangle /m + \mathbf{F}] \mathbf{q} + T_{\text{sub}} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.11})$$

Mit den Überlegungen aus Kap. III.2.c läßt sich nun ein neuer Satz $\{\tilde{\mathbf{Q}}\}$ von Normalkoordinaten finden. Dazu betrachtet man die neue Kraftkonstantenmatrix $\tilde{\mathbf{F}}$, die die quadratischen Terme in der Taylorreihe des Adsorbatpotentials einbezieht (als Erwartungswerte)

$$\tilde{\mathbf{F}} = [\langle \mathbf{V}_{\text{quad}} \rangle /m + \mathbf{F}] \quad (\text{IV.2.12})$$

und berechnet für diese Kraftkonstantenmatrix nach Gln.(III.2.17 – 21) die Transformation $\tilde{\mathbf{S}}$, die $\tilde{\mathbf{F}}$ diagonalisiert:

$$\frac{1}{2} \mathbf{q}^\dagger [\langle \mathbf{V}_{\text{quad}} \rangle /m + \mathbf{F}] \mathbf{q} + T_{\text{sub}} \rightarrow \frac{1}{2} \sum (- \partial^2 / \partial \tilde{\mathbf{Q}}_\mu^2 + \tilde{\omega}_\mu^2 \tilde{\mathbf{Q}}_\mu^2) \quad (\text{IV.2.13})$$

Die anderen Terme des Hamiltonoperators, die die Koordinaten $\mathbf{q}$ enthalten, werden ebenfalls transformiert.

Durch Einschieben der 1 als $\tilde{S}\tilde{S}^\dagger$

$$(\mathbf{V}_{\text{lin}}^\dagger \tilde{\mathbf{S}})(\tilde{\mathbf{S}}^\dagger \mathbf{q}) = \mathbf{B}^\dagger \tilde{\mathbf{Q}} \quad (\text{IV.2.14})$$

$$(\mathbf{q}^\dagger \tilde{\mathbf{S}})(\tilde{\mathbf{S}}^\dagger \mathbf{V}_{\text{quad}} \tilde{\mathbf{S}})(\tilde{\mathbf{S}}^\dagger \mathbf{q}) = \tilde{\mathbf{Q}}^\dagger \mathbf{C} \tilde{\mathbf{Q}} \quad (\text{IV.2.15})$$

$$(\mathbf{q}^\dagger \tilde{\mathbf{S}})(\tilde{\mathbf{S}}^\dagger < \mathbf{V}_{\text{quad}} > \tilde{\mathbf{S}})(\tilde{\mathbf{S}}^\dagger \mathbf{q}) = \tilde{\mathbf{Q}}^\dagger < \mathbf{C} > \tilde{\mathbf{Q}} \quad (\text{IV.2.16})$$

erhält man neue Operatoren $\mathbf{B}$ und $\mathbf{C}$ der linearen und quadratischen Kopplung, beziehungsweise neue Erwartungswerte der quadratischen Kopplung $< \mathbf{C} >$, die die Adsorbat – Substratwechselwirkung in den neuen Normalkoordinaten $\{\tilde{\mathbf{Q}}\}$ beschreiben. Es ist dabei zu beachten, daß bei der Bildung des Energiefunktionals $E = < \xi_{\text{scf}} | H | \xi_{\text{scf}} >$ mit den selbstkonsistenten Lösungen von H gilt:

$$< \xi_{\text{scf}} | [\mathbf{C} - < \mathbf{C} >] | \xi_{\text{scf}} > = 0. \quad (\text{IV.2.17})$$

Damit kann man den Hamiltonoperator in der Basis $\{\tilde{\mathbf{Q}}\}$ der neuen Normalkoordinaten folgendermaßen schreiben:

$$\begin{aligned} H = H_{\text{stat}} + m^{-1/2} \mathbf{B}^\dagger \tilde{\mathbf{Q}} + 1/(2m) \tilde{\mathbf{Q}}^\dagger [\mathbf{C} - < \mathbf{C} >] \tilde{\mathbf{Q}} \\ + 1/2 \sum (-\partial^2 / \partial \tilde{\mathbf{Q}}_\mu^2 + \tilde{\omega}_\mu^2 \tilde{\mathbf{Q}}_\mu^2) \end{aligned}$$

$$H_{\text{stat}} = T_{\text{Ad}} + V_{\text{stat}} \quad (\text{IV.2.18 - 19})$$

H_{stat} ist dabei der Hamiltonoperator, der die Bewegung des Adsorbats im Feld eines starren Substrats beschreibt. Die quadratischen Glieder in der Taylorentwicklung des Adsorbatpotentials wirken sich nach der Hauptachsentransformation vor allem in einer veränderten Verteilung der linearen Terme in den Substratatomauslenkungen bei Gl.(IV.2.14) aus. Weiterhin bewirken die quadratischen Terme eine adsorbatinduzierte Phononstruktur, wie aus Gl.(IV.2.13) ableitbar ist. Dort sind die ursprünglichen Frequenzen ω der Normalschwingungen des Substrats unter dem Einfluß des Adsorbats zu neuen Frequenzen $\tilde{\omega}$ übergegangen. Das führt unter anderem zu einer Verschiebung der Nullpunktenergien der harmonischen Oszillatoren.

Da nach Gl.(IV.2.17) die Elemente der quadratischen Form $\tilde{Q}^t[C - \langle C \rangle]\tilde{Q}$ mit den Lösungen $|\xi_{scf}\rangle$ verschwinden, sind mit dieser kanonischen Transformation die quadratischen Glieder der Adsorbat - Substratwechselwirkung näherungsweise auf Diagonalform gebracht worden. Eine weitere Transformation ist notwendig, um die linearen Terme $m^{-1/2} B^t \tilde{Q}$ der Adsorbat - Substratkopplung ebenfalls auf Diagonalgestalt zu bringen. Dazu ist es jedoch erforderlich, die in Kap. IV.2.a erwähnte Aufspaltung in die beiden Teilhilberträume H_{Ad} und H_{Sub} durchzuführen.

IV.2.c) Behandlung der linearen Terme; der selbstkonsistente Operator

Die Struktur des Hilbertraums H wurde bereits in den Gleichungen (IV.2.1 - 6) beschrieben. Dabei wurde von der näherungsweisen Faktorisierung der Wellenfunktionen Adsorbat/Substrat zur Berechnung von Erwartungswerten im Adsorbatteilraum Gebrauch gemacht. Dies soll nun hier weiterhin dazu verwendet werden, um den Hamiltonoperator in zwei Teile H_1 und H_2 aufzuspalten. Dazu werden für H_2 im Hamiltonoperator H die im Unterraum H_{Ad} des Adsorbats wirkenden Teiloperatoren durch ihre Erwartungswerte ersetzt. Analog erhält man H_1 , indem man in H für die in H_{Sub} wirkenden Teiloperatoren nach der obigen Methode verfährt. Der selbstkonsistente Hamiltonoperator H_{scf} besteht dann aus der Summe dieser beiden Operatoren H_1 und H_2 . Dabei beschreibt H_1 die Bewegung des Adsorbats in einem mittleren, vom Substrat verursachten Feld, H_2 die Bewegung der Substratome in einem mittleren, vom Adsorbat ausgehenden Feld,

$$H_{scf} = H_1 + H_2 - E_{korr} \quad (IV.2.20)$$

$$H_1 = H_{stat} + m^{-1/2} B^t \langle \tilde{Q} \rangle + 1/(2m) \text{Tr}(C \langle \tilde{Q} \tilde{Q}^t \rangle) \quad (IV.2.21)$$

$$H_2 = 1/2 \sum (-\partial^2 / \partial \tilde{Q}_\mu^2 + \tilde{\omega}_\mu^2 \tilde{Q}_\mu^2) + m^{-1/2} \langle B \rangle^t \tilde{Q} \quad (IV.2.22)$$

$$E_{korr} = 1/(2m) \text{Tr}(\langle C \rangle \langle \tilde{Q} \tilde{Q}^t \rangle) + m^{-1/2} \langle B \rangle^t \langle \tilde{Q} \rangle \quad (IV.2.23)$$

wobei noch ein Korrekturterm E_{korr} zu berücksichtigen ist, der die doppelte

Zählung von Energiebeiträgen berichtigt, jedoch keinen Operator, sondern nur C - Zahlen enthält. $\langle \tilde{Q} \rangle$ ist derjenige $(1 \times 3N)$ -Spaltenvektor, dessen μ -te Komponente der Erwartungswert $\langle \tilde{Q}_\mu \rangle$ ist. $\langle \tilde{Q}\tilde{Q}^\dagger \rangle$ ist als ein dyadisches Produkt eines $(1 \times 3N)$ -Spaltenvektors mit einem $(3N \times 1)$ -Zeilenvektor eine $(3N \times 3N)$ -Matrix, deren $\mu\nu$ -tes Element der Erwartungswert $\langle \tilde{Q}_\mu \tilde{Q}_\nu \rangle$ ist. Für E_{scf} gilt dann:

$$E_{scf} = \langle H_1 \rangle + \langle H_2 \rangle - E_{korr} \quad (IV.2.24)$$

Alle Erwartungswerte werden selbstverständlich mit den selbstkonsistenten Lösungen $|\xi_{scf}\rangle$ des Problems bzw. den entsprechenden Faktoren von $|\xi_{scf}\rangle$ im Unterraum des Adsorbats oder Substrats gebildet. Damit ist das Vielteilchenproblem durch die angewandte Methode des selbstkonsistenten Feldes aus Kap. IV.2.a auf mehrere gekoppelte Teilprobleme reduziert.

Nun gibt es eine weitere kanonische Transformation, die es erlaubt, die durch die Gleichungen (IV.2.20 - 22) beschriebenen Teilprobleme auf ein einziges, iterativ zu lösendes Einteilchenproblem zurückzuführen. Zur Formulierung dieser Transformation ist es jedoch hilfreich, zuerst die Normalmoden des Systems in zweiter Quantisierung entsprechend den Gln.(IV.1.6 - 8) anzuschreiben. Damit gehen die Gln.(IV.2.20 - 22) über in die Form:

$$\begin{aligned} H_1 &= H_{stat} + \sum [(2m\tilde{\omega}_\mu)^{-1/2} B_\mu \langle b_\mu^\dagger + b_\mu \rangle] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum [(4m^2 \tilde{\omega}_\mu \tilde{\omega}_\nu)^{-1/2} C_{\mu\nu} \langle (b_\mu^\dagger + b_\mu)(b_\nu^\dagger + b_\nu) \rangle] \\ H_2 &= \sum (n_\mu + \frac{1}{2}) \tilde{\omega}_\mu + \sum [(2m\tilde{\omega}_\mu)^{-1/2} \langle B_\mu \rangle \langle b_\mu^\dagger + b_\mu \rangle] \\ E_{korr} &= \sum [(2m\tilde{\omega}_\mu)^{-1/2} \langle B_\mu \rangle \langle b_\mu^\dagger + b_\mu \rangle] \\ &\quad + \frac{1}{2} \sum [(4m^2 \tilde{\omega}_\mu \tilde{\omega}_\nu)^{-1/2} \langle C_{\mu\nu} \rangle \langle (b_\mu^\dagger + b_\mu)(b_\nu^\dagger + b_\nu) \rangle] \end{aligned} \quad (IV.2.25 - 27)$$

An dieser Stelle muß vorübergehend auf die Vektornotation verzichtet werden.

Hier läßt sich nun die Transformation auf verschobene Phononen [73] sinnvoll

einsetzen. Betrachten wir dazu den Teiloperator H_2 aus Gl.(IV.2.26). In ihm kommen die Größen B_μ nur als Erwartungswerte $\langle B_\mu \rangle$ gekoppelt mit den Phononoperatoren $b_\mu^\dagger$ und b_μ vor. Es existiert also eine Translation, in der die Phononoperatoren auf neue Gleichgewichtslagen verschoben werden, wobei die Terme $\langle B_\mu \rangle (b_\mu^\dagger + b_\mu)$ verschwinden. Da die einzelnen Phononen linear unabhängig sind, kann diese Transformation für jeden Index μ einzeln ausgeführt werden. Die sich ergebenden transformierten Phononoperatoren werden hier mit β_μ bezeichnet. Der Ansatz für diese Translation lautet:

$$\beta_\mu = b_\mu + \Xi_\mu \quad (\text{IV.2.28})$$

$$\beta_\mu^\dagger = b_\mu^\dagger + \Xi_\mu \quad (\text{IV.2.29})$$

Ξ_μ ist eine konstante, reelle Zahl und muß so beschaffen sein, daß gilt:

$$\bar{\omega}_\mu \beta_\mu^\dagger \beta_\mu - \bar{\omega}_\mu \Xi_\mu^2 = \bar{\omega}_\mu b_\mu^\dagger b_\mu + (2m\bar{\omega}_\mu)^{-1/2} \langle B_\mu \rangle (b_\mu^\dagger + b_\mu) \quad (\text{IV.2.30})$$

Auswerten von Gln.(IV.2.28 – 30) liefert:

$$\Xi_\mu = \langle B_\mu \rangle / (2m\bar{\omega}_\mu^3)^{1/2} \quad (\text{IV.2.31})$$

Nach dieser Transformation sind die Anzahloperatoren $\beta_\mu^\dagger \beta_\mu$ die einzigen Operatoren in H_2 . Somit ist H_2 in den verschobenen Phononmoden bereits diagonal. Aus den Gln.(IV.2.28 – 29) folgt:

$$\langle b_\mu^\dagger + b_\mu \rangle = \langle \beta_\mu^\dagger + \beta_\mu \rangle - 2\Xi_\mu \quad (\text{IV.2.32})$$

$$\begin{aligned} \langle (b_\mu^\dagger + b_\mu)(b_\nu^\dagger + b_\nu) \rangle &= \langle (\beta_\mu^\dagger + \beta_\mu)(\beta_\nu^\dagger + \beta_\nu) \rangle \\ &- 2[\Xi_\mu \langle \beta_\nu^\dagger + \beta_\nu \rangle + \Xi_\nu \langle \beta_\mu^\dagger + \beta_\mu \rangle] + 4\Xi_\mu \Xi_\nu \end{aligned} \quad (\text{IV.2.33})$$

Die Operatoren $\beta_\nu^\dagger$, bzw. β_ν besitzen als Auf- und Absteigeoperatoren keine Erwartungswerte zwischen den Eigenfunktionen von H_2 . Das gleiche gilt für Operatorprodukte der Art $(\beta_\nu^\dagger)^2$ und $(\beta_\nu)^2$.

Unter Ausnutzung dieser Eigenschaften erhält man für Gl.(IV.2.32) sofort:

$$\langle b_\mu^\dagger + b_\mu \rangle = -2\Xi_\mu \quad (\text{IV.2.34})$$

Für die Gleichung (IV.2.33) führt man normalgeordnete Operatoren [74] mit Hilfe der Vertauschungsrelation Gl.(IV.1.8) ein und erhält:

$$\langle (b_{\mu}^{\dagger} + b_{\mu})(b_{\nu}^{\dagger} + b_{\nu}) \rangle = 4\Xi_{\mu}\Xi_{\nu} + 2\delta_{\mu\nu}[(\langle \beta_{\mu}^{\dagger}\beta_{\mu} \rangle + \frac{1}{2})\tilde{\omega}_{\mu}] / \tilde{\omega}_{\mu} \quad (\text{IV.2.35})$$

Der Teilhamiltonoperator H_2 aus Gl. (IV.2.26) läßt sich damit schreiben als:

$$H_2 = \sum (\beta_{\mu}^{\dagger}\beta_{\mu} + \frac{1}{2})\tilde{\omega}_{\mu} - \sum \langle B_{\mu}^2 \rangle / (2m\tilde{\omega}_{\mu}^2) \quad (\text{IV.2.36})$$

Um eine übersichtlichere Schreibweise ohne viele Indizes zu erhalten, werden diese Ergebnissen wieder auf Vektornotation übertragen. Dazu sind noch die folgenden Größen zu definieren:

$$s_{\mu} = \langle B_{\mu} \rangle / (2m\tilde{\omega}_{\mu}^2) \quad (\text{IV.2.37})$$

$$\gamma_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}(\beta_{\mu}^{\dagger}\beta_{\mu} + \frac{1}{2})\tilde{\omega}_{\mu} / (2m\tilde{\omega}_{\mu}^2) = \delta_{\mu\nu}\epsilon_{\mu} / (2m\tilde{\omega}_{\mu}^2) \quad (\text{IV.2.38})$$

mit ϵ_{μ} als Energie des μ -ten verschobenen Oszillators. Mit $\mathbf{s}$ wird nun der $(1 \times 3N)$ -Spaltenvektor bezeichnet, der s_{μ} als μ -te Komponente besitzt, mit $\boldsymbol{\gamma}$ die $(3N \times 3N)$ -Matrix bezeichnet, deren Komponenten in Gl.(IV.2.38) definiert sind, wobei für $\langle \boldsymbol{\gamma} \rangle$ wieder gilt:

$$(\langle \boldsymbol{\gamma} \rangle)_{\mu\nu} = \langle \gamma_{\mu\nu} \rangle \quad (\text{IV.2.39})$$

Das Zusammenfassen der in diesem Kapitel erarbeiteten Ergebnisse liefert nun die Operatoren H_1 und H_2 in ihrer endgültigen Form. Dabei sind Terme, die nur aus $\mathbb{C}$ -Zahlen bestehen, in den Energiekorrekturteil E_{korrt} übernommen worden.

$$H_1 = H_{\text{stat}} - 2\mathbf{B}^{\dagger}\mathbf{s} + 2\text{Tr}\{\mathbf{C}[(\mathbf{s}\mathbf{s}^{\dagger}) + \frac{1}{2}\langle \boldsymbol{\gamma} \rangle]\}$$

$$H_2 = \sum (\beta_{\mu}^{\dagger}\beta_{\mu} + \frac{1}{2})\tilde{\omega}_{\mu}$$

$$E_{\text{korrt}} = -\langle \mathbf{B} \rangle^{\dagger}\mathbf{s} + 2\text{Tr}\{\langle \mathbf{C} \rangle[(\mathbf{s}\mathbf{s}^{\dagger}) + \frac{1}{2}\langle \boldsymbol{\gamma} \rangle]\}$$

(IV.2.40 – 42)

Man besitzt somit ein System von Gln.(IV.2.40 – 42), wobei die Lösung von Gl.(IV.2.41) sofort entsprechend Kap. IV.1. angegeben werden kann, und Gl.(IV.2.40) ein dreidimensionales effektives Einteilchenproblem verkörpert. Die

Kopplung der beiden Gleichungen (IV.2.40,41) wird in den Gleichungen (IV.2.13) und (IV.2.31) immer auf Erwartungswerte in H_{Ad} zurückgeführt. Die einzige Operation, die in H_{sub} durchgeführt wird, ist die Diagonalisierung in Gl.(IV.2.13). Man muß daher für das System der Gln.(IV.2.40 – 42) nur das erwähnte dreidimensionale effektive Einteilchenproblem lösen.

IV.2.d) Diskussion der formalen selbstkonsistenten Lösung

Startpunkt für die Diskussion des Operators H_{scf} ist die energetische Auswirkung der Kopplung des Adsorbats an das Substrat. Die (Gesamt-) Energie E_0 des nicht wechselwirkenden Adsorbat – Substratsystems ist:

$$E_0 = \langle H_{sub} \rangle + \langle H_{Ad}^{int} \rangle = \sum \langle b_{\mu 0}^\dagger b_{\mu 0} \rangle \omega_\mu + \frac{1}{2} \sum \omega_\mu \quad (IV.2.43)$$

$\langle H_{sub} \rangle$ ist der Erwartungswert der Energie des Substrats ohne Kopplung an das Adsorbat, $\langle H_{Ad}^{int} \rangle$ der Erwartungswert der internen Energie des Adsorbateilsystems ohne Wechselwirkung mit dem Substrat. Für unseren Fall kann diese Größe Null gesetzt werden. Da sich das Substrat bei $T = 0$ K befinden soll, vereinfacht sich Gl.(IV.2.43) zu:

$$E_0(T = 0 \text{ K}) = \frac{1}{2} \sum \omega_\mu \quad (IV.2.44)$$

Nur der Grundzustand der Normalmoden ist besetzt.

Ist nun der Operator in den Gln.(IV.2.40 – 42) zur Selbstkonsistenz gebracht worden, so fallen bei der Bildung des Energiefunktionals E_{scf} wegen Gl.(IV.2.17) diejenigen Terme weg, in die die C eingehen. Somit ist E_{scf} gegeben durch:

$$E_{scf} = \langle H_{scf} \rangle = \langle H_{stat} \rangle - \langle B \rangle^t_s + \frac{1}{2} \sum \tilde{\omega}_\mu \quad (IV.2.45)$$

wobei sich wiederum wegen $T = 0$ K der Substratteil auf die Summe über die Nullpunktsenergien reduziert. Die Adsorptionsenergie berechnet sich zu:

$$E_{Ad} = E_{scf} - E_0 \quad (IV.2.46)$$

Die Gleichungen (IV.2.45 – 46) ergeben:

$$E_{Ad} = \langle H_{stat} \rangle - \langle \mathbf{B} \rangle^t \mathbf{s} + \delta\omega \quad (\text{IV.2.47})$$

$$\delta\omega = \frac{1}{2} \sum (\tilde{\omega}_\mu - \omega_\mu) \quad (\text{IV.2.48})$$

wobei $\delta\omega$ als Verschiebung der Nullpunktsenergien zu verstehen ist. $\delta\omega$ ist die einzige direkt sichtbare Auswirkung der Einbeziehung der quadratischen Kopplung Substrat/Adsorbat. Sie entspricht einfach der summarischen Änderung der Nullpunktsenergie der Normalmoden. Diese Frequenzverschiebung ist das Ergebnis der harmonischen Analyse unter näherungsweise Einbeziehung der Erwartungswerte der quadratischen Kopplung in Gl.(IV.2.13). $\delta\omega$ kann sowohl energieerhöhend als auch energieabsenkend wirken. In allen bisher durchgeführten Rechnungen hat sich allerdings gezeigt, daß $\delta\omega$ positiv ist, das heißt, die Nullpunktsenergie des Substrats wird durch die Einbeziehung der Kopplung erhöht.

Der zweite, in seiner energetischen Auswirkung bedeutendere Term $\langle \mathbf{B} \rangle^t \mathbf{s}$ ist der der linearen Kopplung zu den Verschiebungen $\mathbf{s}$ der Gleichgewichtslagen der Normalmoden. Er beschreibt die Energie, die das Gesamtsystem gewinnt, wenn die Substratatome den durch das Adsorbatatom auf sie ausgeübten Kräften ausweichen. Einesteils wird dabei die Energie des Systems erhöht, wenn die Substratatome aus ihren angestammten Gleichgewichtslagen im Potentialminimum ausgelenkt werden, andererseits wird durch das Ausweichen Energie gewonnen. Die Nettoauswirkung führt immer zu einem Energiegewinn. Man ersieht das direkt aus Gl.(IV.2.37): s_μ enthält außer $\langle B_\mu \rangle$ nur positive Größen, damit besitzen B_μ und s_μ stets das gleiche Vorzeichen. Das Skalarprodukt der beiden Größen $\mathbf{B}$ und $\mathbf{s}$ ist also immer positiv und gibt in Gl.(IV.2.47) zu einer Energieabsenkung Anlaß.

Die bisher betrachteten Beiträge entstanden aus der dynamischen Reaktion des Substrats auf die Wechselwirkung und addieren sich zum letzten Term in E_{Ad} , der Energie des Adsorbats im Feld des starren Substrats, zu $\langle H_{stat} \rangle$. Natürlich ist die Adsorbatwellenfunktion $\Psi_{Ad,scf}$, mit der der Erwartungswert von H_{stat} gebildet wird, keine Eigenfunktion des statischen Potentials. An dieser Stelle werden im Hamiltonoperator weitere Auswirkungen der linearen und quadratischen Kopplung

sichtbar. Der Erwartungswert von H_{stat} wird mit den Eigenfunktionen $\Psi_{\text{Ad,scf}}$ zu H_1 (Gl. IV.2.40) gebildet. Dort werden beim Aufbau von H_1 die Operatoren **B** und **C** zum Operator des statischen Potentials addiert und beeinflussen über diesen Weg die Form der Lösung $\Psi_{\text{Ad,scf}}$ und letztendlich die Energie des Systems.

Eine zweite wichtige Schlußfolgerung läßt sich ebenfalls an dieser Stelle ziehen. Der Operator H_1 – und damit H_{scf} – erlaubt die Entstehung einer spontanen Symmetriebrechung: Nur H_{stat} besitzt die Symmetrieeigenschaften der Oberflächenzelle. Die anderen Operatoren wie **B** und **C** besitzen keine derartigen Eigenschaften. Da sie mit der Kopplung an die Größen **s** zu H_{scf} beitragen, können sich die Symmetrieeigenschaften des selbstkonsistenten Operators grundlegend von denen der Oberflächenzelle unterscheiden mit entsprechenden Auswirkungen auf die selbstkonsistente Wellenfunktion; damit kann der Erwartungswert der Adsorbatposition außerhalb des Zentrums der Oberflächenzelle liegen. Allerdings gibt es genau so viele Möglichkeiten die Symmetrie zu brechen, wie es Deckoperationen in der zugrundeliegenden Symmetriegruppe der unverzerrten Oberflächenzelle gibt. Damit ist jede Lösung des selbstkonsistenten Operators H_{scf} – demzufolge auch der Grundzustand – entartet. Der Effekt stellt ein Analogon zum Jahn – Teller – Effekt [75] dar, der bei hochsymmetrischen Kristallen oft zu einer Brechung der Symmetrie – also zu einer Verzerrung des Gitters – unter Erniedrigung der Energie führt. Die Entartung der Grundzustände wird dort allerdings durch die Wechselwirkung der virtuell vorhandenen, verschiedenen Konfigurationen aufgehoben. Diese Wechselwirkung könnte in unserem Fall durch eine nachträgliche Behandlung der Lösungen des Systems in einer *limited – CI* (= *configuration interaction*) – Rechnung [76] berücksichtigt werden, worauf aber in dieser Untersuchung verzichtet wird.

Das statische Potential allein unterstützt diesen verschobenen Adsorptionsplatz nicht, er ist durch die Wechselwirkung erst entstanden. Denkbar ist auch der Fall, daß in einem ursprünglich nur repulsiven statischen Potential ein gebundener Zustand durch die dynamische Reaktion des Substrats auf das Adsorbat geschaffen wird. Der Vorgang wird in der Literatur mit *self – trapping* [77] bezeichnet. Allerdings wird dieser Ausdruck auch auf die Entstehung eines asymmetrischen

Adsorptionsplatzes durch Symmetriebrechung benutzt. Entscheidend für die Diskussion ist, daß der Operator in den Gln.(IV.2.40 – 42) beide Erscheinungen vermitteln kann.

Kehren wir zu den indirekten Auswirkungen der quadratischen Kopplungsterme C zurück. Eine unmittelbare Änderung der Energie findet, wie in Gl.(IV.2.17) erwähnt wurde, nicht statt, da sich bei Selbstkonsistenz die Terme $[C - \langle C \rangle]$ exakt kompensieren. Andererseits leitet sich von der Einbeziehung der Terme der quadratischen Kopplung in die harmonische Analyse und damit in H_2 eine starke mittelbare Einflußnahme her. Dort werden die Frequenzen ω der Normalmoden verändert. Diese Frequenzen bestimmen ihrerseits die Rückstellkraft, die auf ein in dieser Mode beteiligtes Substratatom wirken. Kleine Frequenzen, also weiche Moden, bewirken kleine Rückstellkräfte und umgekehrt. Die gleiche Transformationsvorschrift zwischen Gradienten V_{lin} nach den Substratatomen und den Gradienten B nach den Normalmoden vorausgesetzt, hängt die Kraft auf ein Substratatom nur noch von der Position des Adsorbats ab. Ist also die Rückstellkraft klein, so wird das Atom weit ausgelenkt; eine große Auslenkung andererseits bewirkt, wie in Gl.(IV.2.45) zu sehen ist, eine große Energieabsenkung. Diese Einflußnahme der quadratischen Terme auf die Energie ist weitaus wichtiger als die direkt sichtbare Verschiebung δ_ω der Nullpunktenergie. Außer der Energieauswirkung ist auch die Frage nach der resultierenden Verschiebung der Substratome interessant. Aus den beiden Gleichungen (IV.2.21) und (IV.2.40) folgt:

$$m^{-1/2} \langle \tilde{Q} \rangle = -s \quad (\text{IV.2.49})$$

was zusammen mit den Gln.(III.2.16) und (III.2.20) die Erwartungswerte $\langle u \rangle$ der Auslenkungen der Substratome durch

$$\langle u \rangle = -\tilde{S} s \quad (\text{IV.2.50})$$

zu berechnen gestattet. Außer den Erwartungswerten der linearen Auslenkung der Substratome sind auch – allerdings etwas weniger augenfällig – die Erwartungswerte der quadratischen Auslenkung in H_{scf} enthalten. Nach

Gl.(IV.2.38) enthält $\langle \gamma_{\mu\mu} \rangle$ die Erwartungswerte der Energie der Normalmoden μ im Zähler. Rücktransformation auf Einzelatomauslenkungen und Ausnutzung des Virialsatzes [78] liefert daraus die Erwartungswerte der quadratischen Auslenkung der Einzelatome. Da diese Größe jedoch (außer beim Debye - Waller - Faktor) keine Rolle spielt, wird auf die explizite Angabe verzichtet.

In der bisherigen Diskussion hat sich gezeigt, daß die selbstkonsistente Näherungslösung eine Vielzahl von Erscheinungen zu beschreiben vermag. Es ist daher vernünftig, neben der vollen selbstkonsistenten Rechnung auch mit einer Analyse von vereinfachten Modellen das Verhalten des Operators zu studieren. Diese beiden Anliegen sind Inhalt von Kapitel V. Zunächst ist das Problem zu lösen, wie die selbstkonsistente Lösung ξ_{scf} aus dem iterativ zu behandelnden System gewonnen werden kann. Dazu wird im nächsten Abschnitt die numerische Methode zur Behandlung von Gln.(IV.2.40 - 42) angegeben.

IV.3. Die numerische Methode

Nachdem das Problem in die Form der Gln.(IV.2.40 – 42) gebracht ist, stellt sich die Frage nach einem Lösungsalgorithmus für diese Gleichungen. Die größte Schwierigkeit liegt dabei in der Behandlung der Gl.(IV.2.40). Sie stellt sich als Eigenwertproblem der Art

$$H_1 \Psi_{Ad,scf} = E_1 \Psi_{Ad,scf} \quad (IV.3.1)$$

für ein dreidimensionales Einteilchensystem dar. Gl.(IV.3.1) enthält neben den linearen Operatoren H_{stat} , $C_{\mu\nu}$ und B_μ auch Erwartungswerte $\langle B_\mu \rangle$ von B_μ mit $\Psi_{Ad,scf}$. H_1 ist somit kein linearer Operator, da $\Psi_{Ad,scf}$ nichtlinear eingeht:

$$H_1 \Psi_{Ad,scf} = H_{stat} \Psi_{Ad,scf} - 2 \sum \left\{ \left[\int \Psi_{Ad,scf}^*(\tau) B_\mu(\tau) / (2m\omega_\mu^2) \Psi_{Ad,scf}(\tau) d\tau \right] B_\mu \right\} \Psi_{Ad,scf} \\ + \text{quadratische Kopplung.} \quad (IV.3.2)$$

In der quadratischen Kopplung geht die Adsorbatwellenfunktion sogar in noch höherer Potenz ein. Man verläßt damit das Gebiet der linearen Eigenwertprobleme.

Der gegebene Weg besteht darin, eine iterative Behandlung des Systems zu versuchen. Die Iteration besteht dabei aus drei Teilschritten: Im ersten Teilschritt werden die Erwartungswerte $\langle B_\mu \rangle$ aus einer i -ten Näherungslösung $\Psi^{(i)}$ berechnet (im Falle $i=0$ mit plausiblen Startwerten besetzt). Die dadurch in der zu berechnenden neuen Wellenfunktion $\Psi^{(i+1)}$ lineare Gleichung wird im zweiten Schritt mit Hilfe eines Standardverfahrens gelöst. Ergebnis ist ein Satz von neuen Wellenfunktionen $\Psi_m^{(i+1)}$ zu verschiedenen Energien $E_m^{(i+1)}$. Der letzte Teilschritt ist, aus den neuen Lösungen diejenige Wellenfunktion $\Psi_k^{(i+1)}$ auszuwählen, die die größte Projektion auf die ursprüngliche Wellenfunktion $\Psi^{(i)}$ besitzt.

$$\forall m : \left| \langle \Psi^{(i)} | \Psi_m^{(i+1)} \rangle \right|^2 \leq \left| \langle \Psi^{(i)} | \Psi_k^{(i+1)} \rangle \right|^2 \quad (IV.3.3)$$

Danach wird diese Wellenfunktion als Startwellenfunktion für die nächste Iteration benutzt.

Diese Lösungsidee beruht auf einer speziellen Eigenschaft von Gleichungen der Art

wie Gl.(IV.3.2). Die richtigen Parameter – die ja nichts anderes beschreiben als das effektive Feld, in dem sich das Adsorbat bewegt – bedingen genau die Lösung der Eigenwertgleichung, die wiederum die Eingangserwartungswerte zur Folge hat. Das ist gerade die Eigenschaft, die mit dem Ausdruck "Selbstkonsistenz" treffend beschrieben ist.

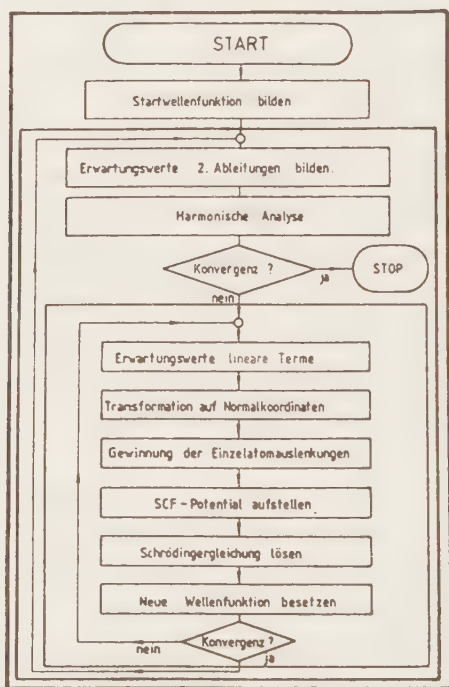


Abb. 3: Das Verfahren zur selbstkonsistenten Lösung des Operators der Oberflächenzelle im Überblick.

Der Punkt, an dem Selbstkonsistenz vorliegt, stellt den Fixpunkt einer Abbildung dar, wobei das Vorgehen im Iterationszyklus die Abbildungsvorschrift definiert. Die Erfahrung mit Systemen dieser Art zeigt immer wieder, daß um die Fixpunkte der Abbildungen eine Umgebung existiert, die die folgende Eigenschaft besitzt:

Fällt der Punkt, den die Wellenfunktion in H_{Ad} beschreibt, in diese Umgebung, so liegt der nach einem Iterationszyklus entstandene, durch die neue Wellenfunktion $\Psi^{(i+1)}$ charakterisierte Punkt näher am Fixpunkt $\Psi_{Ad,scf}$ als der Startpunkt (bezüglich einer zu definierenden Norm). Die Größe dieser Umgebung entspricht einem Konvergenzradius für den Algorithmus. Liegt nun der Startpunkt innerhalb des Konvergenzradius der Abbildung, so ist die Strategie zur Auffindung der Lösung klar. Die Lösung des vorherigen Iterationszyklus wird solange als Startpunkt eines neuen Zyklus benutzt, bis sich die Ergebnisse mit der gewünschten Genauigkeit reproduzieren. Das Endergebnis der Iterationen stellt dann die gesuchte, selbstkonsistente Wellenfunktion $\Psi_{Ad,scf}$ dar. Das genaue Verfahren wird im Überblick noch einmal in Abb. 3 gezeigt.

Die konkrete Lösung des Eigenwertproblems Gl.(IV.3.1) in der angegebenen linearisierten Form wird mit einem Ritz – Galerkin – Ansatz nach der Methode der gewichteten Residuen [79] erhalten, dem Standardverfahren der Quantenchemie. Dabei wird die Eigenwertgleichung aus der Koordinaten – in eine Basisdarstellung umgewandelt, also algebraisiert. Als Ansatzfunktion ($|\text{loc}_{\alpha}\rangle$) für diese lokale Basis im Adsorbatraum dienen dreidimensionale Produkte aus eindimensionalen Oszillatorfunktionen ξ :

$$|\text{loc}_{(rst)-\alpha}\rangle = |\xi_r^{(x)}\rangle |\xi_s^{(y)}\rangle |\xi_t^{(z)}\rangle$$

$$\xi_r^{(x)}(x) = (\sqrt{x_r/\pi} 2^r r!)^{-1/2} H_r(\sqrt{x_r} x) \exp(-x_r x^2/2)$$

$$\xi_s^{(y)}(y) = (\sqrt{y_s/\pi} 2^s s!)^{-1/2} H_s(\sqrt{y_s} y) \exp(-y_s y^2/2)$$

$$\xi_t^{(z)}(z) = (\sqrt{z_t/\pi} 2^t t!)^{-1/2} H_t(\sqrt{z_t} z) \exp(-z_t z^2/2)$$

$$\tilde{H}_{Ad} = \text{span}\{ |\text{loc}_{\alpha}\rangle \}$$

(IV.3.4 – 8)

Wie gut diese Lösung der linearisierten Gl.(IV.3.1) sein kann, bestimmt im Endeffekt die Basis, die $\tilde{H}_{Ad}$ als Unterraum von H_{Ad} aufspannt. Es fällt naturgemäß schwer, mit einer Basis aus lokalen Ansatzfunktionen Lösungen nahe am Kontinuum der ungebundenen Wellenfunktionen zu gewinnen. Da es jedoch

im wesentlichen darum geht, tiefe gebundene Zustände zu berechnen, die die größte Verzerrung der Oberfläche bewirken, sind die Oszillatorfunktionen eine gute Grundlage. Die Resultate sind wesentlich durch eine Optimierung der Basis bestimmt, wobei dazu für den tiefsten Zustand die Energie nach dem Variationsprinzip [80] minimiert werden muß.

Diese Optimierung kann auf zwei Arten durchgeführt werden:

1. Erhöhung der Anzahl der Basisfunktionen, um die Basis immer vollständiger zu machen.
2. Optimierung der einzelnen Basisfunktionen, um mit einer kleineren Anzahl besser adaptierter Funktionen auszukommen.

Dabei ist das Verfahren nach Punkt 2 weitaus ökonomischer. Abb. 4 zeigt die Ergebnisse einer solchen Basisoptimierung für das System H/Ni(110).



Abb. 4: Variation der Energie des Grundzustands nach den Frequenzen der Basisfunktionen.

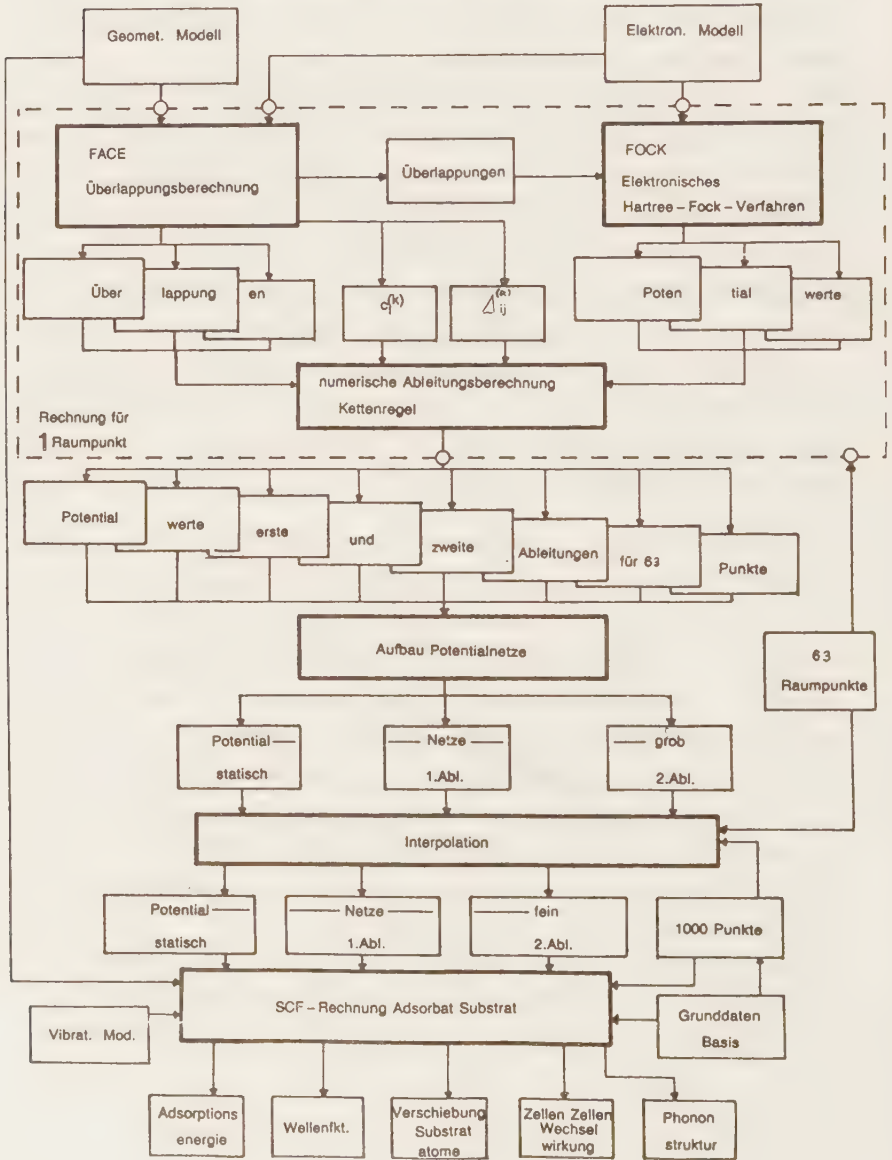
Hier wurden die Parameter κ_x , κ_y und κ_z variiert, um die Energie des Grundzustands (mit dynamischer Antwort des Substrats) zu minimieren. Die Anzahl der Basisfunktionen geht dabei für die hier interessierenden, tiefgelegenen

Zustände nicht kritisch ein. Maximal wurden 90 Basiselemente eingesetzt. Allerdings ergab sich dabei kaum eine Änderung der Ergebnisse gegenüber einem Satz mit 42 Basiselementen. Der Vorteil des kleineren Basissatzes liegt auf der Hand, da sowohl Selbstkonsistenz schneller erreicht als auch die Rechenzeit wesentlich verkürzt wurde. Deshalb ist der kleinere Satz (siehe Anhang) für die meisten Rechnungen eingesetzt worden.

Die zur Algebraisierung des Problems notwendigen Integrationen wurden mit einem dreidimensionalen Gaußalgorithmus [81] behandelt, der auf die Wahl der Basis zugeschnitten wurde. Mit 10 Punkten in jeder Koordinatenrichtung (pro Integral 10^3 Punkte im Ortsraum) war der Integrationsfehler vernachlässigbar klein. Die anschließende Diagonalisierung der Matrizen wurde mit NAG – Routinen des Leibniz – Rechenzentrums durchgeführt. Sie benutzen eine Householder – Reduktion auf Tridiagonalform [82] und ein nachfolgendes QR – Verfahren mit *shift* – Technik [83]. Die Eigenvektoren der Tridiagonalmatrix wurden mit Vektoriteration [84] bestimmt und auf die Eigenvektoren der ursprünglichen Matrix zurücktransformiert. Dieses Verfahren ist sehr zuverlässig und stabil. Der numerische Fehler ist dabei vernachlässigbar.

Der hier beschriebene Weg der numerischen Behandlung des selbstkonsistenten Operators H_{scf} startet an einem Punkt der Berechnungen, an dem die dreidimensionalen Netze der Koordinatendarstellungen der Operatoren $V_{\text{stat}}(\mathbf{R})$, $V_{\mu}(\mathbf{R})$ und $V_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ bereits bekannt sind. Ihre Bereitstellung erfordert durch die enormen zu verarbeitenden Datenmengen einen numerischen Aufwand, der die in diesem Kapitel beschriebene Lösung des selbstkonsistenten Operators um ein Vielfaches übersteigt. Wie diese Potentialnetze gewonnen werden, hängt sehr von mit der jeweiligen Parametrisierung des elektronischen Teils der Adsorbat – Substratwechselwirkung ab. Ich verweise dafür deshalb auf die Kap. V.2.a (Helium) und Kap. V.3.a (H/Ni). Für den Fall H/Ni(110) zeigt die Abbildung 5 einen Überblick über das dort angewendete Verfahren.

Abb. 5: Das gesamte Verfahren vom elektronischen Problem bis zur selbstkonsistenten Lösung des Operators der Oberflächenzelle im Überblick. Gezeigt ist der Gang der Rechnung mit Datenfluß für den Fall der H/Ni(110) – Rechnung.



V. Rechnungen mit dem Operator der Oberflächenzelle

V.1. Modellierung des Substrats

Allgemeines zu den Substraten. Alle hier betrachteten Metallkristalle werden aus Elementen der Nebengruppen (Cu, Ag: Ib; Ni, Pd: VIII) aufgebaut, die als Valenzelektronen sowohl s- als auch d-Elektronen besitzen. Sie bilden ein kubisch flächenzentriertes Gitter. Die kristallographische Orientierung der untersuchten Schnittfläche des Kristalls ist stets [110]. Obwohl (wie bereits in Kap.III.2.a erwähnt) das elektronadiabatische Potential durch einen Modelloperatorformalismus mit dem Gesamtkristall gebildet wird, ist die Anzahl der Kristallatome, die unter dem Einfluß der Adsorbat-Substratwechselwirkung verschiebbar sind, eingeschränkt. Das führt zu der Notwendigkeit, die benutzte Oberflächenzelle – also die an ihr beteiligten Substratome – zu definieren.

Geometrie der Oberflächenzelle. Die nächsten Abbildungen zeigen die Verteilung der Substratome, die der Adsorbat-Substratwechselwirkung unterworfen sind, auf der restlichen als "eingefroren" zu betrachtenden Oberfläche. Schraffierte Kreise stellen die beweglichen Atome, leere Kreise die eingefrorenen Atome auf einem Ausschnitt der Oberfläche dar. Die vier gezeichneten Geometrien entsprechen symmetrischen Anordnungen um die Adsorbatpositionen: *on-top*, *long-bridge*, *short-bridge* und *center*.

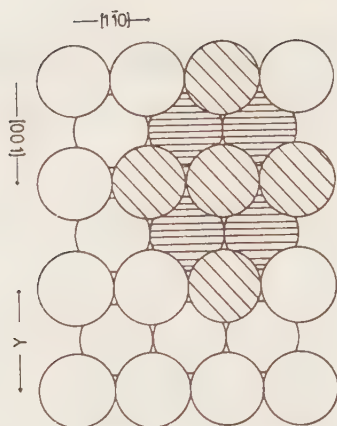
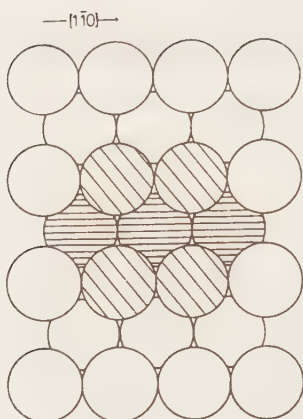


Abb. 6,7: Geometrie der verschiebbaren Substratome einer fcc – (110) – Oberfläche für verschiedene Adsorbatpositionen. Links: *center* – Position; rechts: *on – top* – Position.

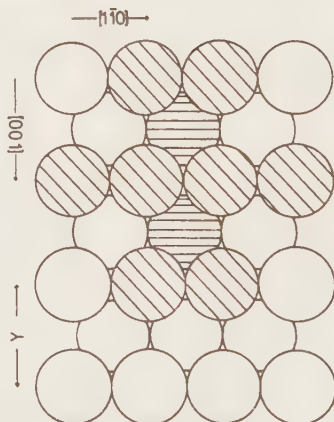
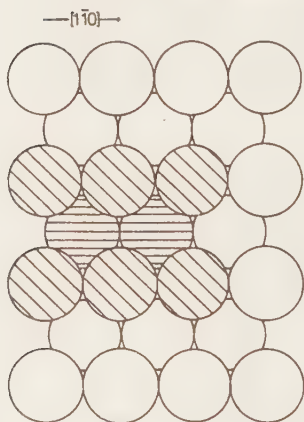


Abb. 8,9: Links: *long – bridge* – Position; rechts: *short – bridge* – Position.

Es wurden zwei verschiedene Typen von Rechnungen durchgeführt. Erstens die sogenannten "phononadiabatischen" Rechnungen, bei denen die Position des Adsorbats fest vorgegeben wird. Der genaue Charakter der "phononadiabatischen" Untersuchung wird in Abschnitt V.2.b näher erläutert. Zu ihrer Durchführung wurden alle vier geeigneten Substratatomannordnungen herangezogen, wobei es sich

wegen der Randeffekte kleiner Oberflächenzellen als günstig erwies, eine symmetrische Anordnung um die Position des Adsorbats zu verwenden. Für den zweiten Typ – den der vollständigen selbstkonsistenten Rechnung – ist es aus technischen Gründen wünschenswert, eine möglichst geringe Anzahl von Substratatomen einzubeziehen. Weiterhin ist dort – wie ebenfalls später klar werden wird – die Position des Adsorbatatoms als Ergebnis der Rechnungen keine von vorneherein festlegbare Größe. Damit erweist sich der Wunsch nach einer symmetrischen Anordnung von Substratatomen um die Position des Adsorbats als (mit einer endlichen Anzahl von Substratatomen) nicht durchführbar. Es wurde für diesen Typ der Untersuchung eine *center*-Anordnung der Substratome ausgewählt (Abb. 6). Sie wird in der folgenden Abbildung noch einmal in einer perspektivischen Darstellung (mit einem H – Atom in der Rolle des Adsorbats) ohne die "eingefrorenen" Atome der Oberfläche dargestellt. Die eingezeichneten Nummern der Substratome entsprechen der später im Text verwendeten Nomenklatur.

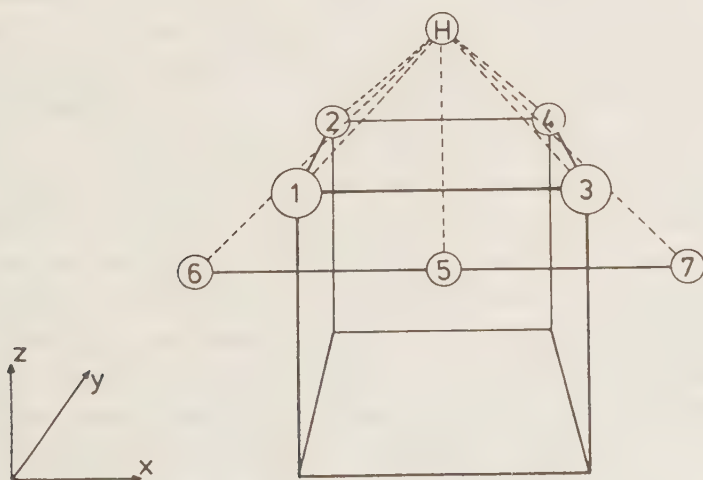


Abb. 10: Geometrie der verschiebbaren Substratome einer fcc-(110)-Oberfläche der *center*-Adsorbatposition für die vollständige selbstkonsistente Rechnung.

Im Fall des Nickelsubstrats wurde die Relaxation der oberen Kristallschichten in die Modellierung der Oberflächenzelle einbezogen (siehe Tabelle 1).

Modellierung des Substratpotentials W_{sub} . Es existieren zur Zeit keine für unsere Zwecke brauchbaren Rechnungen, in denen das Potential $W_{\text{sub}}(\{\mathbf{u}_i\})$ aus elektronischen Eigenschaften des Substrats abgeleitet wird. Allerdings ist das für unsere Rechnungen keine wesentliche Einschränkung. Das reine Substrat ist nach der Philosophie unserer Vorgehensweise kein mit Grundprinzipien anzugehendes Teilproblem, sondern ein als gelöst zu betrachtendes System.

Mit der in den vorangegangenen Kapiteln eingeführten harmonischen Beschreibung des Metalls genügt die Kenntnis der dynamischen Matrix $\mathbf{F}$ (Gl. III.2.17); sie bestimmt in der harmonischen Behandlung die physikalischen Eigenschaften der Oberflächenzelle. Damit hat man die Möglichkeit, die Koeffizienten dieser Matrix an die experimentell bekannten Schwingungseigenschaften der Oberfläche anzupassen. Eine Einzelanpassung der $3N \times 3N$ Koeffizienten ist allerdings nicht praktikabel. Es bietet sich dazu ein Verfahren an, die dynamische Matrix aus den Federkonstanten eines Federmodells für die Oberflächenzelle zu bestimmen. Dabei werden ausgehend von der Geometrie dieser Zelle die Substratatome durch Massenpunkte ersetzt, zwischen denen Federn gespannt werden.

Die Anordnung wird zusätzlich im Raum verankert, wobei zu "eingefrorenen" Atomen des restlichen Kristalls ebenfalls Federn gespannt werden. Kopplungen sind sowohl zwischen Atomen der Oberflächenzelle als auch zwischen diesen und den "eingefrorenen" Atomen des restlichen Kristalls vorhanden. Berücksichtigt werden dabei die nächsten und übernächsten Nachbaratome. Der Vorteil dieser Vorgehensweise ist darin zu sehen, daß die Geometrie des Problems direkt in das Modell eingeht. Die noch zu bestimmenden Federkonstanten können ebenfalls sehr gut mit der Geometrie des Problems in Zusammenhang gebracht werden. Man geht dazu von der Überlegung aus, daß bei ideal gleichen Abständen l_0 der Atome untereinander (tief im Kristall) die entsprechenden Kopplungen K_0 zwischen den Atomen ebenfalls zueinander gleich sein müssen.

Badger's rule [85] verbindet nun Änderungen im Abstand l_{ij} der Atome i und j mit Änderungen der Kraftkonstanten K_{ij} .

$$K_{ij} = K_0 (l_0/l_{ij})^\alpha \quad (\text{V.1.1})$$

Der Exponent α legt dabei die Entfernungsabhängigkeit fest. Da nun sowohl l_0 als auch l_{ij} durch die Geometrie des Substrats bestimmt sind, genügt die Kenntnis von K_0 und α zur Festlegung aller Federkonstanten. Zur Berechnung der dynamischen Matrix aus Federkonstanten und Geometrie des Problems verweise ich auf Anhang 2; dort ist diese Berechnung anhand einer zweiatomigen Oberflächenzelle mit einem kubisch flächenzentrierten Gitter exemplarisch durchgeführt. Die Erweiterung auf die hier eingeführten mehratomigen Oberflächenzellen verläuft völlig analog; wegen der sehr umfangreichen Darstellung der Rechnung mit einer größeren Anzahl von Substratatomen wird auf die Wiedergabe verzichtet.

Die beiden verbliebenen Parameter K_0 und α werden nun so gewählt, daß das diskrete Schwingungsspektrum der Normalmoden der Oberflächenzelle mit den experimentell bekannten Werten (Phononenzustandsdichte, Debye-Frequenz) übereinstimmt. Um den Vergleich durchzuführen, wird das diskrete Spektrum durch Faltung mit einer Gaußfunktion verschmiert. Die Abbildung 11 zeigt eine Modellierung für eine Ni-Oberflächenzelle, wie sie in Abb. 10 wiedergegeben ist.

Da in einer kleinen Oberflächenzelle naturgemäß nur eine mehr oder minder grobe Näherung an die unendlich ausgedehnte Oberfläche stattfinden kann, wurde weniger auf die exakte Form der Zustandsdichte Wert gelegt als auf die Debye-Frequenz und das Verhältnis der Schwingungen parallel und senkrecht zur Oberfläche zueinander sowie zur Lage der Frequenzen der tiefer gelegenen Atome.

Das Modell bietet die Möglichkeit der Beschreibung korrelierter Bewegungen der Substratome und zeigt eine Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor, also eine Dispersionsrelation, wenn auch dieser Ausdruck durch die diskrete Natur der möglichen Normalmoden etwas überstrapaziert erscheint.

Eine Zusammenstellung der zur Modellierung benutzten Größen ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

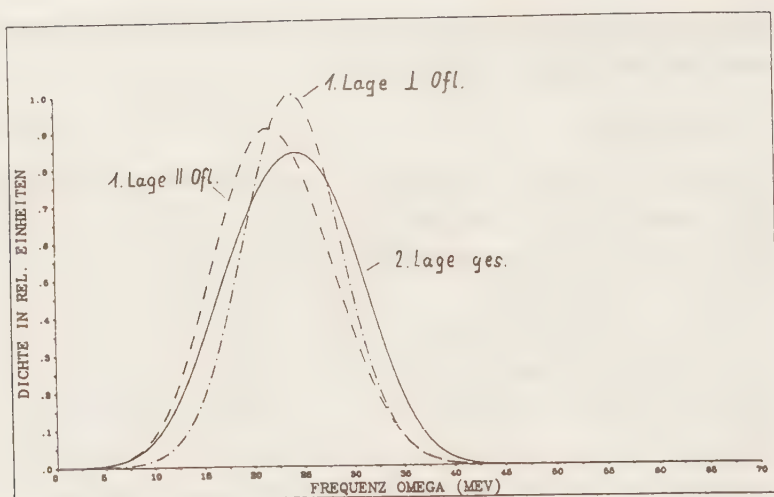


Abb. 11: Künstlich linienverbreitetes Schwingungsspektrum einer Ni(110)-Oberflächenzelle gemäß Abb. 10.

Eine zweite Möglichkeit, das Substrat zu modellieren, besteht darin, es als einsteinähnlichen Festkörper zu betrachten, d.h., die Atome im Kristall werden als unabhängige Oszillatoren betrachtet, die allerdings nicht wie im "Einstein-festkörper" mit einer einheitlichen Frequenz schwingen. Die Frequenzen werden an die Oberflächendebeyefrequenz angepaßt, wobei Parallel- und Senkrechtschwingung unterschiedlich sein können. Die dynamische Matrix für diese Modellierung ist bereits diagonal, sie besitzt die Form:

$$F_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \omega_{\mu}^2 \quad (\text{V.1.2})$$

Als Schwingungsfrequenzen wurden die Werte aus Tabelle 1 benutzt.

Im weiteren Verlauf werden die beiden Modelle als "dispersives" Modell (Federmodell) und "Einsteinmodell" (einsteinähnliches Modell unabhängiger Substratome) bezeichnet.

Tabelle 1: Vibratorische Beschreibung des Substrats.

	Cu	Ni	Ag	Pd
Gitterkonstante [a.u.]	6.8340	6.6636	7.3528	7.7244
Substratatommasse [amu]	63	58	108	106
Federkonstante [a.u.]	0.016	0.021	0.013	0.018
Exponent α	-	3	-	-
Relaxation in % [86]				
1. - 2. Schicht	-	- 9.0	-	-
2. - 3. Schicht	-	+ 3.0	-	-
3. - 4. Schicht	-	- 0.5	-	-
Debyefrequenz [87] [meV]	28.4	33.6	19.0	23.2

V.2. He auf Cu, Ni, Ag und Pd

V.2.a) Die Parametrisierung der elektronischen Wechselwirkung

Ausgehend von der Taylorreihe in Kap. III.2.b müssen drei verschiedene Typen von eingehenden Größen festgelegt werden. Es handelt sich dabei um das statische Potential $V_{\text{stat}}(\mathbf{R})$, die Gradienten $V_{\mu}(\mathbf{R})$ des Gesamtpotentials $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ nach den Auslenkungen der Substratome und die $V_{\mu\nu}(\mathbf{R})$, die Entwicklungskoeffizienten zweiter Ordnung in den Substratomauslenkungen. Diese in den Gleichungen (III.2.9 – 12) definierten Größen legen das Potential in der benutzten Näherung eindeutig fest.

Das statische Potential.

Das hier benutzte statische Potential wurde von Doyen et al. [62] angegeben und mit der in Kap. III.2.a beschriebenen Methode berechnet. Ich werde Parameter der dort durchgeführten Rechnung nur insoweit angeben, wie sie zur elektronischen Charakterisierung des Systems notwendig sind. Im übrigen verweise ich für eine ausführliche Darstellung auf die oben genannte Arbeit [62]. Die Beschreibung enthält drei Abschnitte: Parametrisierung des He – Atoms, Behandlung der Metalloberfläche und die der Wechselwirkung. Die Beschreibung des Metalls gliedert sich noch in die Behandlung der d – Orbitale, die auf den Positionen der Substratome zentriert sind und die Behandlung des delokalisierten sp – Bandes der Elektronen.

Das He – Atom. Zuerst zur Behandlung des (isolierten) He – Atoms (siehe Tabelle 2): Sie umfaßt die Beschreibung des 1s – Orbitals des Adsorbats. Es wird als *Slater – type – orbital* (STO) (Gl.V.2.2) modelliert, wobei der Slaterexponent aus den Tafeln von Clementi – Roetti [65] entnommen ist. Weiterhin wird die Rumpfergie E_{1s} und das Coulombintegral U_{1s1s} zur Charakterisierung benötigt.

Die Metall – d – Orbitale: Die d – Orbitale werden in folgender Form angegeben:

$$\Psi_d(\mathbf{r}) = \sum_i c_i \Psi_{nlm}(\mathbf{r}; \xi_i) \quad (\text{V.2.1})$$

$$\Psi_{\text{nlm}}(\mathbf{r}; \xi_i) = [(2\xi_i)^{2n+1}/(2n)!]^{1/2} r^{n-1} \exp(-\xi_i r) Y_{\text{lm}}(\theta, \Phi) \quad (\text{V.2.2})$$

Die Überlappungen von Adsorbatwellenfunktionen und Metall-d-Orbitalen werden nach der von Doyen entwickelten T-B-Methode [62] noch mit einem Faktor B gewichtet. Alle im Zusammenhang mit der Behandlung der d-Orbitale wesentlichen Größen sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

Die sp-Elektronen des Metalls. Für die sp-Elektronen wird von einem "Sommerfeldmodell" des Metalls ausgegangen. Es wird dazu angenommen, daß die delokalisierten sp-Elektronen innerhalb des Metalls ein homogenes mittleres Potential V_0 erfahren, das an der Grenze des Sommerfeldmetalls in Form einer Stufenfunktion gegen Null geht:

$$V(z) = V_0 \quad \text{für } z < 0 \quad (\text{V.2.3})$$

$$V(z) = 0 \quad : \text{für } z \geq 0 \quad (\text{V.2.4})$$

V_0 ist dabei durch die Austrittsarbeit Φ und die Bandbreite des Elektronenbands E_F gegeben:

$$V_0 = -\Phi - E_F \quad (\text{V.2.5})$$

Innerhalb des Elektronenbands ist noch eine Lücke verschwindender Elektronenzustandsdichte berücksichtigt, die durch Hybridisierung der sp- und d-Elektronenzustände kommt. Ober- und Unterkante der Hybridisierungslücke werden mit ϵ_1 und ϵ_2 bezeichnet. Die Wellenfunktionen des Sommerfeldmodells besitzen folgende Form:

$$\Psi_{\text{sp}}(z) = A \sin(k_z z + \alpha) \quad \text{für } z < 0 \quad (\text{V.2.6})$$

$$\Psi_{\text{sp}}(z) = A (k_z/K) \exp[-(K^2 - k_z^2)^{-1/2} z] \quad \text{für } z \geq 0 \quad (\text{V.2.7})$$

$$K^2/2 = E_F + \Phi \quad (\text{V.2.8})$$

$$\alpha = \arctg[-k_z(K^2 - k_z^2)^{-1/2}] \quad (\text{V.2.9})$$

A ist hier eine Normierungskonstante, wobei für die Wellenfunktionen in Richtung auf das Metallinnere ($z < 0$) eine Kastennormierung und periodische Rand-

bedingungen angenommen werden.

Eine Konstante, die die relative Lage des Sommerfeldmodells vor der geometrischen Oberfläche des physikalischen Metalls angibt, ist R_{js} .

Alle im Zusammenhang mit dem Sommerfeldmetall wichtigen Größen sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

Tabelle 2: Parametrisierung des 1s – Orbitals des He – Atoms

Quantenzahlen n, l, m	1 0 0
Slaterexponent	1.6875
Rumpfergie [eV]	- 54.44
Coulombintegral [eV]	29.88

Tabelle 3: Parametrisierung der d - Orbitale des Metalls

Metall	n	l	ξ_i	c_i	B
Cu	3	2	2.30	0.5744	0.85
	3	2	5.95	0.5933	0.85
Ni	3	2	1.5703	0.2105	0.70
	3	2	2.7871	0.4177	0.70
	3	2	4.7525	0.3313	0.70
Pd	4	2	2.398	0.6405	0.88
	4	2	5.542	0.5823	0.88
Ag	4	2	2.444	0.5809	0.91
	4	2	4.908	0.5833	0.91

Tabelle 4: Parametrisierung des Sommerfeldmetalls

Metall	Φ [eV]	E_F [eV]	ϵ_1 [eV]	ϵ_2 [eV]	R_{JS}
Cu	4.50	9.35	- 7.38	- 9.43	0.3404
Ni	5.04	9.00	- 6.76	- 9.62	0.3799
Pd	5.40	7.00	- 7.44	- 9.92	0.5232
Ag	4.52	8.89	- 10.07	- 12.07	0.3614

Die Behandlung der Wechselwirkung. Hiervon sind erstens die Größen betroffen, die in Kap. III.2.a als Einzentrenintegrale bezeichnet wurden. Ihre Behandlung erfordert, wie dort bereits erwähnt, eine Renormalisierung der für die separierten Teilsysteme gültigen Werte (z.B. Coulombintegral und Rumpfenenergie des He - Atoms werden ortsabhängig). Zur Wechselwirkung gehören zweitens die Kern - Kernrepulsion zwischen He - Atom und der Metalloberfläche und drittens das Bildkraftpotential des He - Atoms im Metall. Da eine Beschreibung der für ihre Parametrisierung angewandten Vorgehensweise den Rahmen dieser Untersuchung überschreitet, verweise ich hierzu auf die Arbeiten von Doyen et al. [62]. Die ebenfalls in die Wechselwirkung eingehenden Überlappungsintegrale bedürfen andererseits einer genaueren Durchleuchtung, da sie in der weiter unten zu beschreibenden Berechnung der Entwicklungskoeffizienten der Taylorreihe Gln.(III.2.9 - 12) eine Rolle spielen.

Die Überlappungen mit den verschiedenen Orbitalen des Metalls werden in unterschiedlicher Weise gehandhabt. Bei den d - Elektronen wird die bereits mehrmals erwähnte T - B - Methode [62] angewandt: Zuerst werden die Einzelüberlappungen $s_{1s-d}(j)$ des Adsorbatorbitals mit den auf dem j - ten Substratom zentrierten d - Orbital $|d(j)\rangle$ gebildet. Als zweiter Schritt wird daraus die Gesamtüberlappung S_{1s-d} des Adsorbatorbitals mit dem d - Band des Metalls durch Wichtung mit dem Faktor B berechnet, dessen Werte in Tabelle 3 angegeben sind.

$$s_{1s-d}(j) = \langle 1s | d(j) \rangle \quad (V.2.10)$$

$$S_{1s-d} = B \sum s_{1s-d}(j) \quad (V.2.11)$$

Bei den s - Orbitalen des Metalls wird zuerst das s - Band der Elektronen in n Teilbänder unterteilt [62]. Aus jedem Teilband l (l = 1, ... ,n) wird anschließend eine repräsentative Wellenfunktion $|K_l\rangle$ herausprojiziert. Die Überlappung $S_{1s-s}^{(l)}$ des Adsorbatorbitals mit dem Unterband l entspricht exakt der Überlappung des Adsorbatorbitals mit diesem "adsorbatorprojizierten Metallzustand" $|K_l\rangle$:

$$|K_l\rangle = N_l \sum_{k \in \{\text{Band } l\}} |k\rangle \langle k | 1s \rangle \quad (V.2.12)$$

$$N_l = \left(\sum_{k \in \{\text{Band } l\}} |\langle 1s | k \rangle|^2 \right)^{-1/2} \quad (V.2.13)$$

$$S_{1s-s}^{(1)} = \langle 1s | K_1 \rangle \quad (V.2.14)$$

Die Einzelüberlappungen mit den Metallorbitalen werden durch numerische Methoden erhalten. Damit sind die Größen, die in das Hartree – Fock – Verfahren aus Kap. III.2.a eingehen, festgelegt. Die mit dieser Methode erhaltenen Potentiale werden im Zusammenhang mit der phononadiabatischen Rechnung aus Kap. V.2.b vorgestellt.

Behandlung der Terme der linearen und quadratischen Kopplung zu den Substratatomauslenkungen.

Zur Berechnung der Ableitungen des Gesamtpotentials $V_{Ad-sub}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_i\})$ nach den Auslenkungen der Substratome bieten sich zwei verschiedene Vorgehensweisen an:

a) Man geht aus vom bekannten elektronischen SCF – Potential nach Kap.III.2.a und paßt daran eine Summe aus additiven Zweiteilchenpotentialen zwischen Adsorbat und den einzelnen Substratomen an. Diese Darstellung des Potentials erlaubt die direkte Berechnung der gesuchten Ableitungen.

b) Man bestimmt die Ableitungen des Potentials nach den Auslenkungen der Substratome mit Hilfe numerischer (bzw. so weit möglich analytischer) Differentiation. Diese Methode bedingt die Kenntnis des funktionalen Zusammenhangs zwischen der Lage der einzelnen Substratome und dem Wert des Potentials. Im Prinzip kann dieser stets – unter erheblichem numerischen Aufwand – durch den in Kap.III.2.a beschriebenen Apparat gewonnen werden; glücklicherweise existiert im Fall der Edelgase auf Übergangsmetallen eine brauchbare Näherungsformel, die die explizite Begehung des Weges über die Hartree – Fock – Rechnung erspart.

Beide Verfahren werden im folgenden vorgestellt. Die dabei erzielten Ergebnisse sind in den nächsten Abschnitten dargestellt.

Anpassung mit additiven Zweiteilchenpotentialen. Das erste Ziel bei dieser Vorgehensweise zur Berechnung der gesuchten Ableitungen besteht darin, das bereits bekannte Potential $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{0}\})$ ($= V_{\text{stat}}(\mathbf{R})$) durch eine Summe aus additiven Zweiteilchenpotentialen der Art $V_{2-T}(r_{ij}; \gamma)$ (Gl.V.2.17) darzustellen. Die Anpassung erfolgt mit Hilfe der Methode der kleinsten Quadrate [88] auf festzulegenden Koordinatennetzen durch eine geeignete Wahl der Parameter γ .

$$r_{ij}^{(0)} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{u}_{i0}| \quad (\text{V.2.15})$$

$$\sum_i \{ |\sum_j V_{2-T}(r_{ij}^{(0)}; \gamma) - V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}_j, \{\mathbf{0}\})|^2 \} : \text{minimal}(\gamma) \quad (\text{V.2.16})$$

Hier ist $r_{ij}^{(0)}$ der Abstand zwischen der zu approximierenden Stelle $\mathbf{R}_j$ auf der Potentialhyperfläche $V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{0}\})$ und dem i -ten Substratom, das sich in seiner Ruhelage $\mathbf{u}_{i0}$ im Kristall befindet (siehe Abb. 1). Die einzelnen Zweiteilchenpotentiale besitzen die gleiche funktionale Form. In unserem Fall wurde ein Morsepotential eingesetzt:

$$V_{2-T}(r_{ij}; \gamma) = \gamma_1 \{ \exp[-2\gamma_2(r_{ij} - \gamma_3)] - 2\exp[-\gamma_2(r_{ij} - \gamma_3)] \} \quad (\text{V.2.17})$$

Die Rechnung wurde mit den drei Parametern γ_1 bis γ_3 für die vier lateralen Adsorbatpositionen *on-top*, *center*, *short-bridge* und *long-bridge* auf je vier senkrechten Metall-Adsorbatabständen durchgeführt. Somit müssen 16 Potentialwerte in der Summe aus Gl.(V.2.16) gleichzeitig gefittet werden. Die Abb.12 und 13 zeigen einen Vergleich der Schnitte durch die Potentialhyperflächen aus Hartree-Fock-Rechnungen und gefitteten Zweiteilchenpotentialen an den verschiedenen lateralen Positionen.

Zur Probe wurde die Anzahl der in Gl.(V.2.16) berücksichtigten Substratome variiert. Die maximale Zahl betrug hierbei 43. Es zeigte sich keine nennenswerte Verbesserung des Resultates für höhere Substratomanzahlen als 17. Die Abweichungen zeigen deutlich, daß eine gute Wiedergabe des elektronischen Potentials durch additive Zweiteilchenpotentiale fraglich ist, obwohl die Parameter γ , die die minimale quadratische Abweichung erzeugen, plausible Werte besitzen.

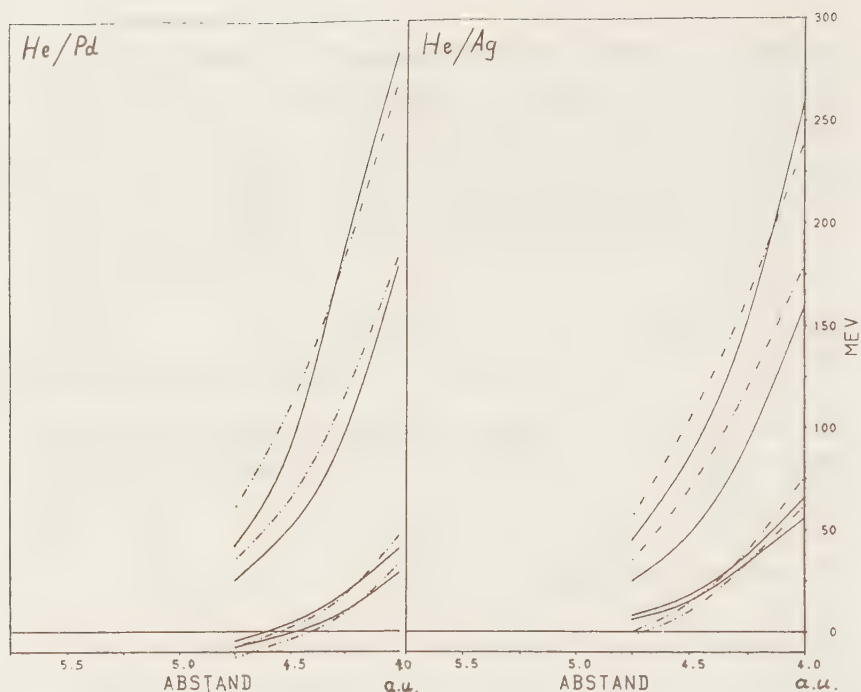


Abb. 12,13: Vergleich der statischen Potentiale aus den Hartree-Fock-Rechnungen (durchgezogene Linien) und den besten Anpassungen aus additiven Morsezweiteilchenpotentialen (gestrichelt).

Selbstverständlich könnte man durch flexiblere funktionale Abhängigkeiten der Zweiteilchenpotentiale mit mehr freien Parametern eine bessere Anpassung erreichen. Es wurde allerdings bewußt auf diese Möglichkeit verzichtet. Die Studie sollte mit den oft benutzten Morsepotentialen durchgeführt werden, um ihre Brauchbarkeit in Hinsicht auf Rechnungen in dieser Untersuchung zu testen. Außerdem erscheint mir eine zu große Freiheit bei der Wahl der Zweiteilchenpotentiale als willkürlich.

Die Berechnung der Ableitungen ist nun wie folgt möglich. Als erstes setzt man zu ihrer Berechnung das genäherte Potential aus Gl.(V.2.16) ein,

$$V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}_j, \{\mathbf{u}_i\}) \approx \sum V_{2-T}(\mathbf{r}_{ij}; \boldsymbol{\gamma}) \quad (\text{V.2.18})$$

wobei berücksichtigt werden muß, daß die Substratatom nicht mehr in ihren Ruhelagen festgehalten werden dürfen. Dazu gilt:

$$\mathbf{r}_{ij} = |\mathbf{R}_j - \mathbf{u}_0 - \mathbf{u}_i| \quad (\text{V.2.19})$$

Ist die eindimensionale Verschiebung u_μ zum i -ten Substratatom gehörig, also Komponente des Verschiebungsvektors $\mathbf{u}_i$, so erhält man als genäherte Ableitung $V_\mu(\mathbf{R})$ nach der Koordinate u_μ an der Stelle $\mathbf{R}_j$:

$$V_\mu(\mathbf{R}_j) = \partial \left\{ \sum_k V_{2-T}(\mathbf{r}_{kj}; \boldsymbol{\gamma}) \right\} / \partial \mathbf{r}_{ij} \cdot \partial \mathbf{r}_{ij} / \partial u_\mu \text{ mit } \mu \in \{ix, iy, iz\} \quad (\text{V.2.20})$$

Da nur das Morsepotential, das u_μ enthält, zur Ableitung beiträgt, besteht die Summe in Gl.(V.2.20) nur aus einem einzigen Summanden.

$$V_\mu(\mathbf{R}_j) = \partial V_{2-T}(\mathbf{r}_{ij}; \boldsymbol{\gamma}) / \partial \mathbf{r}_{ij} \cdot \partial \mathbf{r}_{ij} / \partial u_\mu \text{ mit } \mu \in \{ix, iy, iz\} \quad (\text{V.2.21})$$

Die Ableitungen in dieser Kettenregel können alle analytisch leicht berechnet werden. Auf eine explizite Darstellung wird allerdings verzichtet, da sie nichts zum Verständnis beiträgt. Die Ableitungen $V_{\mu\nu}(\mathbf{R})$ erhält man nach dem gleichen Muster. Interessant ist dabei jedoch, daß gilt:

$$V_{\mu\nu}(\mathbf{R}) = 0 \text{ mit } \mu \in \{ix, iy, iz\}, \nu \in \{jx, jy, jz\} \text{ und } i \neq j \quad (\text{V.2.22})$$

Eine Kopplung der Substratatom i und j findet also in den zweiten Ableitungen nach den Auslenkungen der Substratatom nicht statt. Dies ist auf die speziellen Eigenschaften der additiven Zweiteilchenpotentiale zurückzuführen. In Anlehnung an die Nomenklatur im Artikel von Hübner und Doyen [89] werden Rechnungen mit Zweiteilchenpotentialen im weiteren mit der Kurzbezeichnung (TBE) oder (TBD) apostrophiert, wobei (TBE) für *two-body-Einstein* und (TBD) für *two-body-dispersive* steht, je nach dem ob das Substrat durch ein Einstein- oder ein Federmodell mit Dispersion repräsentiert wird.

Vielteilchenpotentialansatz mit Näherungsformel. Hier geht man von der Idee aus, daß das Hartree - Fock - Verfahren aus Kap.III.2.a nach der Überlappung der Wellenfunktionen von Adsorbat und Substrat parametrisiert ist. Speziell gehen in diese Rechnung die Überlappungen S_{1s-d} des $1s$ - He - Orbitals mit dem d - Band des Metalls (Gl.V.2.11) und die Überlappungen $S_{1s-s}^{(l)}$ mit den diskretisierten sp - Metallbändern (Gl.V.2.14) ein. Auch ohne die Kenntnis der funktionalen Abhängigkeit läßt sich für den Hartree - Fock - Apparat wegen der erwähnten Parametrisierung formal schreiben:

$$V_{Ad-sub}(\mathbf{R}, \{u_j\}) = F(S_{1s-d}(\mathbf{R}, \{u_j\}), \{S_{1s-s}^{(l)}(\mathbf{R}, \{u_j\})\}, z) \quad (V.2.23)$$

Jedes einzelne Überlappungsband ist von der Position des Adsorbats und der der Substratome abhängig; der Potentialwert ist durch die Größe dieser Überlappungen determiniert. Wegen des Dipolpotentials besteht zudem eine Abhängigkeit vom senkrechten Abstand z zur Oberfläche. Glücklicherweise existiert für (V.2.23) eine Näherungsformel, die im Fall von Edelgasadsorption auf Übergangsmetallen eine sehr gute Beschreibung der Potentialflächen liefert (Doyen et al. [62]):

$$V_{Ad-sub}(\mathbf{R}, \{u_j\}) = A(z) S_u^2 + 2U(z) S_o^2 + E_{Kern-Kern} \quad (V.2.24)$$

$$A(z) = \frac{1}{2}[E_{1s}^0(z) + U(z) - E_u] \quad (V.2.25)$$

$A(z)$ beschreibt in dieser Formel die renormalisierten Einzentrenintegrale der Rumpfenenergie $E_{1s}^0(z)$ und des Coulombintegrals $U(z)$, E_u wird von Doyen et al. als Beitrag der Polarisation des He - $1s$ - Orbitals durch die Oberfläche angegeben. $E_{Kern-Kern}$ steht für die Kern - Kernrepulsion He - Atom/Oberfläche. Die beiden Größen S_u^2 und S_o^2 schließlich stehen für die quadratischen Überlappungen mit den unbesetzten bzw. besetzten Orbitalen des Metalls. Hier gilt:

$$S_u^2 = \sum_{l \in \{\text{unbesetzt}\}} (S_{1s-s}^{(l)})^2 \quad (V.2.26)$$

$$S_o^2 = \sum_{l \in \{\text{besetzt}\}} (S_{1s-s}^{(l)})^2 + (S_{1s-d})^2 \quad (V.2.27)$$

$$\{\text{unbesetzt}\} = \{\epsilon_2 < E_k < \epsilon_1, -\Phi < E_k < 0\} \quad (V.2.28)$$

$$\{\text{besetzt}\} = \{-(\Phi + E_F) < E_k < \epsilon_2, \epsilon_1 < E_k < -\Phi\} \quad (\text{V.2.29})$$

E_k steht für die mittlere Energie des jeweiligen diskretisierten sp-Bands. Mit Elektronen besetzt sind dabei sowohl das d-Band des Metalls als auch das sp-Band von der Bandunterkante bis zur Hybridisierungslücke und von der Oberkante dieser Lücke bis zum Fermi-niveau. Die Qualität dieser Näherungsformel ist in Abb.14 im Vergleich der Näherungswerte des Potentials nach Gl.(V.2.24) und der Hartree - Fock - Rechnung gezeigt. Das Bild wurde aus [62] entnommen.

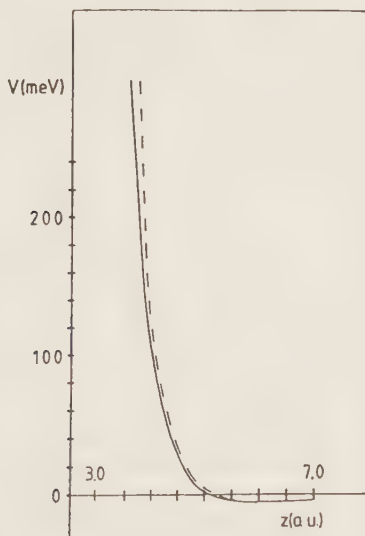


Abb. 14: Vergleich des statischen Potentials aus den Hartree-Fock-Rechnungen (durchgezogene Linien) und den Ergebnissen der Näherungsformel (Gl.V.2.24) (gestrichelt) für He/Cu(110) in der *on-top* Adsorptionsgeometrie.

Bevor die Gl.(V.2.24) zur Berechnung der gesuchten Ableitungen nach den Substratatomauslenkungen eingesetzt werden kann, muß noch ein Problem gelöst werden: Bis jetzt wurden die delokalisierten sp-Orbitale als Eigenfunktionen eines

Sommerfeldmodells behandelt; eine Zuordnung dieser Orbitale oder auch der adsorbatprojizierten Orbitale $|K_1\rangle$ zu bestimmten Substratatomen fehlt im Sommerfeldmodell.

Hier hilft die von Doyen et al. entwickelte *embedded-cluster*-Methode [62]. Der Teil der Methode, der für diese Untersuchung interessant ist, besteht darin, die adsorbatprojizierten Sommerfeldzustände $|K_1\rangle$ neu durch andere, auf die Substratompositionen j zentrierte Ersatzfunktionen $|a(j)\rangle$ wiederzugeben.

$$\forall 1 : |K_1\rangle = \sum_j c_j^{(0)} |a(j)\rangle + \text{orth.compl.} \quad (\text{V.2.30})$$

Die Form der $|a(j)\rangle$ ist nicht von unmittelbar sichtbaren physikalischen Gegebenheiten geprägt; sie sind zu dem Zweck eingeführt, die adsorbatprojizierten Zustände $|K_1\rangle$ möglichst gut wiederzugeben und eine Zuordnung dieser Zustände zu bestimmten Substratatomen zu erlauben.

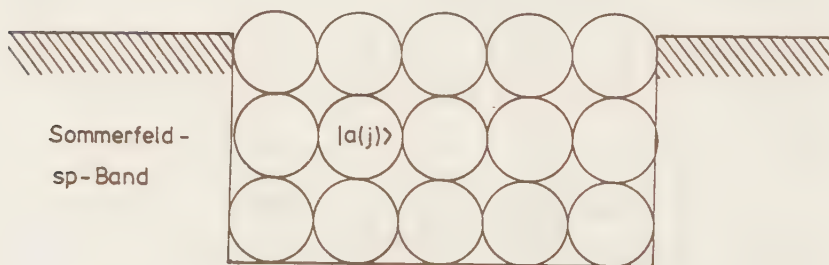


Abb. 15: Schematische Anordnung der auf die Substratome zentrierten, willkürlich festgelegten Wellenfunktionen zur Neumodellierung der Sommerfeldwellenfunktionen des sp -Elektronenbands.

Bewegt sich nun ein Substratom aus seiner ursprünglichen Ruhelage, so ändert es nach Gl.(V.2.30) den Zustand $|K_1\rangle$ und damit über Gl.(V.2.14) und die

Gl.(V.2.12) durch Gl.(V.2.30) ersetzt werden. Man erhält:

$$S_{1s-s}^{(l)} = \sum_j c_j^{(l)} s_{1s-a}(j) \quad (\text{V.2.31})$$

$$s_{1s-a}(j) = \langle 1s | a(j) \rangle \quad (\text{V.2.32})$$

Die Parametrisierung der Orbitale $|a(j)\rangle$ ist für alle Substrate gleich: Ein $2s$ - Slater - type - Orbital pro Substratom mit einem Slaterexponenten von 1.300 erwies sich als ausreichend. Setzt man Gl.(V.2.24) in Gl.(V.2.23) ein und berücksichtigt die Gln.(V.2.25 - 31), so kann man zur Berechnung der gesuchten Ableitungen des Gesamtpotentials Adsorbat - Substrat nach den Auslenkungen der Substratome die Kettenregel der Differentiation einsetzen. Größen, die eine schwache Abstandsabhängigkeit besitzen, werden nicht durch direkte Differentiation berücksichtigt, sondern nur mit ihrem Wert an der Stelle der Auswertung eingesetzt. Davon sind $A(z)$ und $U(z)$ sowie die $c_j^{(l)}$ betroffen. Die gesamte Kernrepulsion des Heliumatoms und der Kristalloberfläche wird von der Verschiebung einzelner Atome wenig tangiert; sie liefert nur sehr kleine Beiträge zu den gesuchten Ableitungen und ihre Änderung wird vernachlässigt. Die Berechnung wird nun für die ersten Ableitungen exemplarisch vorgeführt, die zweiten Ableitungen nach den Auslenkungen der Substratome erhält man analog. Es gilt:

$$\partial F / \partial u_\mu = \partial F / \partial S_o^2 \cdot \partial S_o^2 / \partial u_\mu + \partial F / \partial S_u^2 \cdot \partial S_u^2 / \partial u_\mu \quad (\text{V.2.33})$$

$$\partial F / \partial S_o^2 = 2U(z) \quad (\text{V.2.34})$$

$$\partial F / \partial S_u^2 = A(z) \quad (\text{V.2.35})$$

$$\begin{aligned} \partial S_o^2 / \partial u_\mu &= \partial S_o^2 / \partial S_{1s-d} \cdot \partial S_{1s-d} / \partial u_\mu + \\ &+ \sum_{l \in \{\text{besetzt}\}} (\partial S_o^2 / \partial S_{1s-s}^{(l)} \cdot \partial S_{1s-s}^{(l)} / \partial u_\mu) \end{aligned} \quad (\text{V.2.36})$$

$$\partial S_u^2 / \partial u_\mu = \sum_{l \in \{\text{unbesetzt}\}} (\partial S_u^2 / \partial S_{1s-s}^{(l)} \cdot \partial S_{1s-s}^{(l)} / \partial u_\mu) \quad (\text{V.2.37})$$

$$\partial S_o^2 / \partial S_{1s-d} = 2 S_{1s-d} \quad (\text{V.2.38})$$

$$\partial S_o^2 / \partial S_{1s-s}^{(l)} = 2 S_{1s-s}^{(l)} \text{ falls } l \in \{\text{besetzt}\} \quad (\text{V.2.39})$$

$$\partial S_u^2 / \partial S_{1s-s}^{(l)} = 2 S_{1s-s}^{(l)} \text{ falls } l \in \{\text{unbesetzt}\} \quad (\text{V.2.40})$$

$$\partial S_{1s-d} / \partial u_\mu = \sum [\partial S_{1s-d} / \partial s_{1s-d}(k) \cdot \partial s_{1s-d}(k) / \partial u_\mu] \quad (\text{V.2.41})$$

$$\partial S_{1s-s}^{(l)} / \partial u_\mu = \sum [\partial S_{1s-s}^{(l)} / \partial s_{1s-s}(k) \cdot \partial s_{1s-s}(k) / \partial u_\mu] \quad (\text{V.2.42})$$

$$\partial S_{1s-d} / \partial s_{1s-d}(k) = B \quad (\text{V.2.43})$$

$$\partial S_{1s-s}^{(l)} / \partial s_{1s-s}(k) = c_k^{(l)} \quad (\text{V.2.44})$$

Die gesamte Ableitung läßt sich durch Zusammensetzung der oben genannten Terme gewinnen. Die Ableitungen $\partial s_{1s-d}(k) / \partial u_\mu$ und $\partial s_{1s-s}(k) / \partial u_\mu$ der Einzelüberlappungen von Wellenfunktionen des k -ten Substratatoms mit dem $1s$ -Orbital müssen numerisch berechnet werden; eine symmetrische 3-Punkregel für die ersten beziehungsweise symmetrische 4-Punkregel für die zweiten Ableitungen wurde angewendet. Die dazu notwendigen Auswertungen der Überlappungen wurden ebenfalls numerisch durchgeführt mit Hilfe von Integrationen über die entsprechenden Produkte der Wellenfunktionen. Die zweiten Ableitungen weisen in der Entwicklung keine grundlegend anderen Züge auf; auf ihre Wiedergabe wird verzichtet, da sie sehr komplizierte Notation bedingen, jedoch in der Sache nichts Neues bringen.

Allerdings verschwinden die zweiten Ableitungen nach den Auslenkungen verschiedener Substratome im Gegensatz zum additiven Zweiteilchenpotential in der Regel nicht. Das gibt dem genäherten Potential nach Gl.(V.2.24) einen Vielteilchencharakter, der im exakten Potential selbstverständlich ebenfalls vorhanden ist: Die Energie des Systems hängt nicht mehr nur additiv von der Lage jeweils zweier Atome ab. Rechnungen mit diesem Vielteilchenpotential werden je nach Modellierung des Substratteilsystems in Zukunft mit *many-body-dispersive*- (MBD) oder *many-body-Einstein-Modell* (MBE) bezeichnet; um die Nomenklatur aus [89] beizubehalten, sind hier die englischen Bezeichnungen gewählt worden.

V.2.b) Die phononadiabatische Näherung

Natur der Näherung. Die in diesem Abschnitt vorgenommene Näherung besteht darin, dem Adsorbat keine räumlich ausgedehnte Wellenfunktion zuzuschreiben. Die erzwungene Lokalisierung weist dem Adsorbat die Eigenschaften eines sehr schweren (formal betrachtet unendlich schweren) Teilchens zu (vgl. Caroli, St.James, *heavy-atom-limit* [90]). Damit kann das Substrat vollständig relaxieren, wobei die Rückwirkung des Substrats auf das Adsorbat unberücksichtigt bleibt; man erhält die Möglichkeit, die Reaktion des Substrats als isoliertes System Punkt für Punkt zu studieren. Die vollständige Relaxation des Substrats verleiht dem Bild einen gewissermaßen adiabatischen Charakter, was zu der Begriffsbildung "phononadiabatische" Näherung führte. Das aufwendige, in Kap.IV.3. geschilderte, selbstkonsistente Verfahren wird stark reduziert: Sämtliche Potentialoperatoren in V_{lin} und V_{quad} aus Gl.(IV.2.8) werden durch die Zahlenwerte der entsprechenden Potentiale an der Stelle des festgehaltenen Adsorbats ersetzt. Der Gang der Rechnung verlangt danach nur vier einfache Teilschritte:

1. Hauptachsentransformation der quadratischen Kopplung (Gl.IV.2.13).
2. Transformation der linearen Kopplung auf diese Normalmoden (Gl.IV.2.14).
3. Berechnung der Verschiebung der Normalmoden (Gl.IV.2.37).
4. Rücktransformation der Verschiebung der Normalmoden auf die Verschiebung der Substratome. (Gl.IV.2.50)

Die Reaktion des Substrats auf das Adsorbat führt zu einer Energieänderung gegenüber dem statischen Fall. Zwei Terme tragen zu dieser Änderung bei. Der erste Term stammt aus der Verschiebung $\delta\omega$ der Nullpunktenergie der Normalschwingungen. Bei allen Rechnungen, die durchgeführt wurden, erwies sich dieser Term als positiv. Man erklärt diesen Umstand damit, daß die Rechnungen im wesentlichen nur am repulsiven Ast des statischen Potentials durchgeführt wurden; die Substratome werden vom Adsorbat verdrängt und stärker zusammengeschoben. Die damit verbundene Lokalisierung der Substratome erhöht zwangsweise deren kinetische Energie und die Gesamtenergie der Moden.

Der zweite Term, der zur Energieverschiebung beiträgt, resultiert direkt aus der Verschiebung der Substratatome. Wegen einer formalen Analogie zu der durch Plasmonen verursachten "Bildkraft" einer Ladung im Metall, die mit der Verzerrung des elektronischen Umfelds der Ladung zusammenhängt, erhielt dieser adsorbatinduzierte Energiebeitrag, der ebenfalls mit einer Verzerrung der – diesmal phononischen – Umgebung einhergeht, den Namen "Phononbildenergie". Die neue Potentialfläche, die sich unter Berücksichtigung der dynamischen Antwort des Metalls ergibt, wird "phononadiabatisches" Potential $V_{\text{phonad}}(\mathbf{R})$ genannt.

$$V_{\text{phonad}}(\mathbf{R}) = V_{\text{stat}}(\mathbf{R}) - \sum_{\mu} V_{\mu}(\mathbf{R}) \langle u_{\mu} \rangle + \delta \omega \quad (\text{V.2.45})$$

$V_{\text{phonad}}(\mathbf{R})$ wird mit der oben beschriebenen Methode errechnet, indem der Raum vor dem Substrat durch das Adsorbat wie mit einer Sonde Punkt für Punkt abgetastet wird.

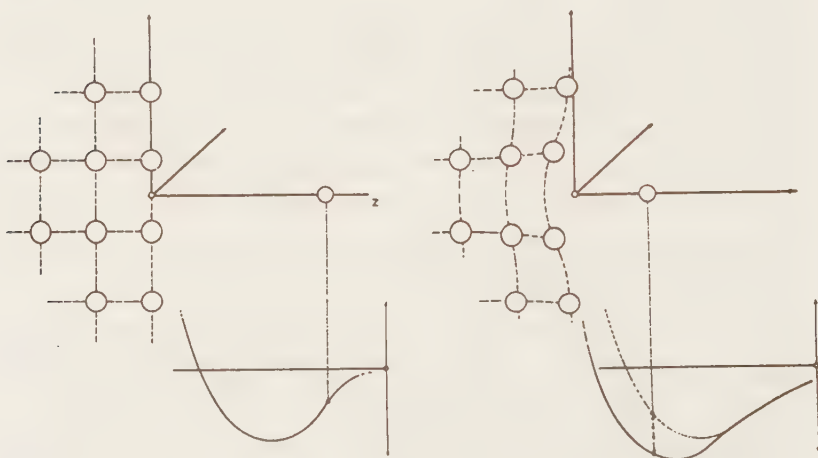


Abb. 16: Absenkung der Energie des Adsorbat/Substratsystems durch die Relaxation des Substrats.

Da nur das Substrat relaxiert, während das Adsorbat durchaus auf energetisch ungünstige Stellen im Potential geschoben werden kann, besitzt es einen gewissen Grenzwertcharakter. Die maximal mögliche Reaktion des Substrats auf das

Adsorbatatom wird bei den Verschiebungen der Substratome und der Änderung der Frequenzen der Moden in der selbstkonsistenten Rechnung kleiner, höchstens genauso groß, wie in der phononadiabatischen Rechnung ausfallen. Damit bietet sich die phononadiabatische Rechnung an, um die Modellierungen des Systems auf ihren physikalischen Gehalt hin zu testen. Bleibt das System in der phononadiabatischen Rechnung stabil, so wird es das in der vollständigen selbstkonsistenten Rechnung ebenfalls bleiben. Entstehen andererseits unphysikalische Effekte, etwa komplexe Moden (die Frequenz taucht bei der harmonischen Analyse Gl.(III.2.18) stets quadratisch auf, negative Quadrate entsprechen einem zeitlich zerfallenden System) oder Verschiebungen von Substratomen über Wege, die die Größenordnung der Gitterkonstanten überschreiten, so ist das Modell fehlerhaft. In einer selbstkonsistenten Rechnung wäre etwa die Existenz eines Grundzustands in Frage gestellt, wenn die Frequenzen der Normalmoden gegen Null tendieren, da eine unendlich große, negative Energie vorausgesagt würde (Gln.IV.2.37 und IV.2.47)

Im folgenden werden die Ergebnisse vorgestellt, die mit den verschiedenen Kombinationen aus der Modellierung der vibratorischen und elektronischen Wechselwirkung Adsorbat/Substrat erhalten werden. Für jedes der Übergangsmetalle Ni, Cu, Ag und Pd wurden drei Rechnungen durchgeführt. Erstens: Betrachtung des Metalls als einsteinähnlicher Festkörper mit der Wiedergabe des Adsorbat/Substratpotentials durch additive Zweiteilchenpotentiale (= TBE – Modell); zweitens: Verfeinerung der Darstellung des Metalls als korreliert schwingendes System mit Dispersion und Kopplung Adsorbat/Substrat mit Zweiteilchenpotentialen (TBD – Modell) und als dritte Möglichkeit schließlich die Repräsentation der Wechselwirkung durch ein Vielteilchenpotential mit der verbesserten Wiedergabe des Metalls (= MBD – Modell).

Ergebnisse der phononadiabatischen Rechnungen.

Allgemeines zu den Abbildungen. Die folgenden Abbildungen zeigen eine Auftragung von Werten des statischen Potentials und des phononadiabatischen Potentials gegen den Abstand von der geometrischen Oberfläche (Kernlagen der

obersten Schicht der Kristallatome). Es werden dabei die Modellierungen TBE, TBD und MBD (siehe oben) für jedes Substrat vorgeführt. Ein einzelnes Diagramm beinhaltet Schnitte durch die Potentialflächen des phononadiabatischen und des statischen Potentials auf vier verschiedenen lateralen Positionen des Adsorbats bezüglich der Oberflächenzelle. Gezeigt sind die lateralen Positionen *on-top* als oberster Ast der Kurven, *short-bridge* als darunterfolgender Potentialast, anschließend die Kurve für die *long-bridge*-Position und als tiefste Kurve die der *center*-Position.

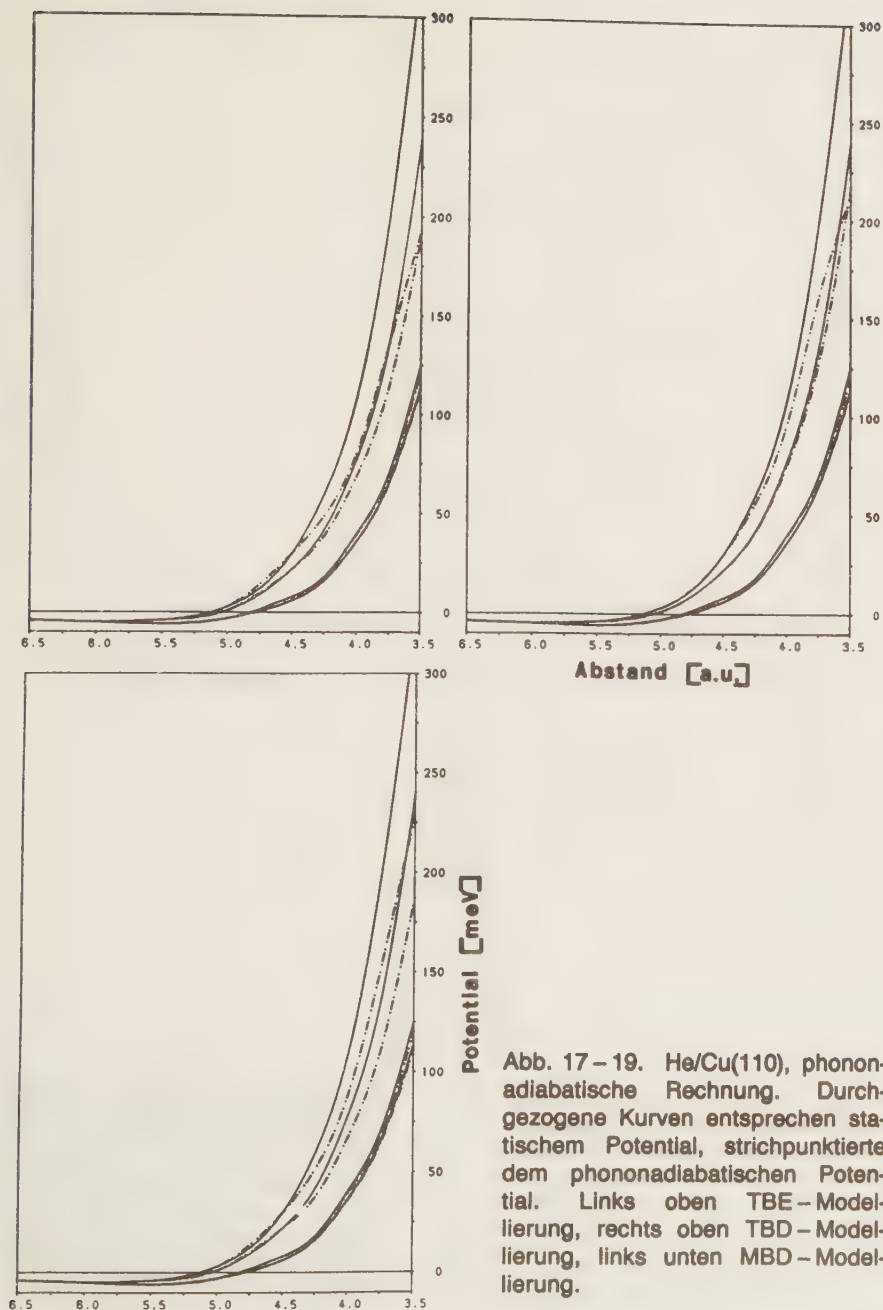


Abb. 17 – 19. He/Cu(110), phononadiabatische Rechnung. Durchgezogene Kurven entsprechen statischem Potential, strichpunktiierte dem phononadiabatischen Potential. Links oben TBE-Modellierung, rechts oben TBD-Modellierung, links unten MBD-Modellierung.

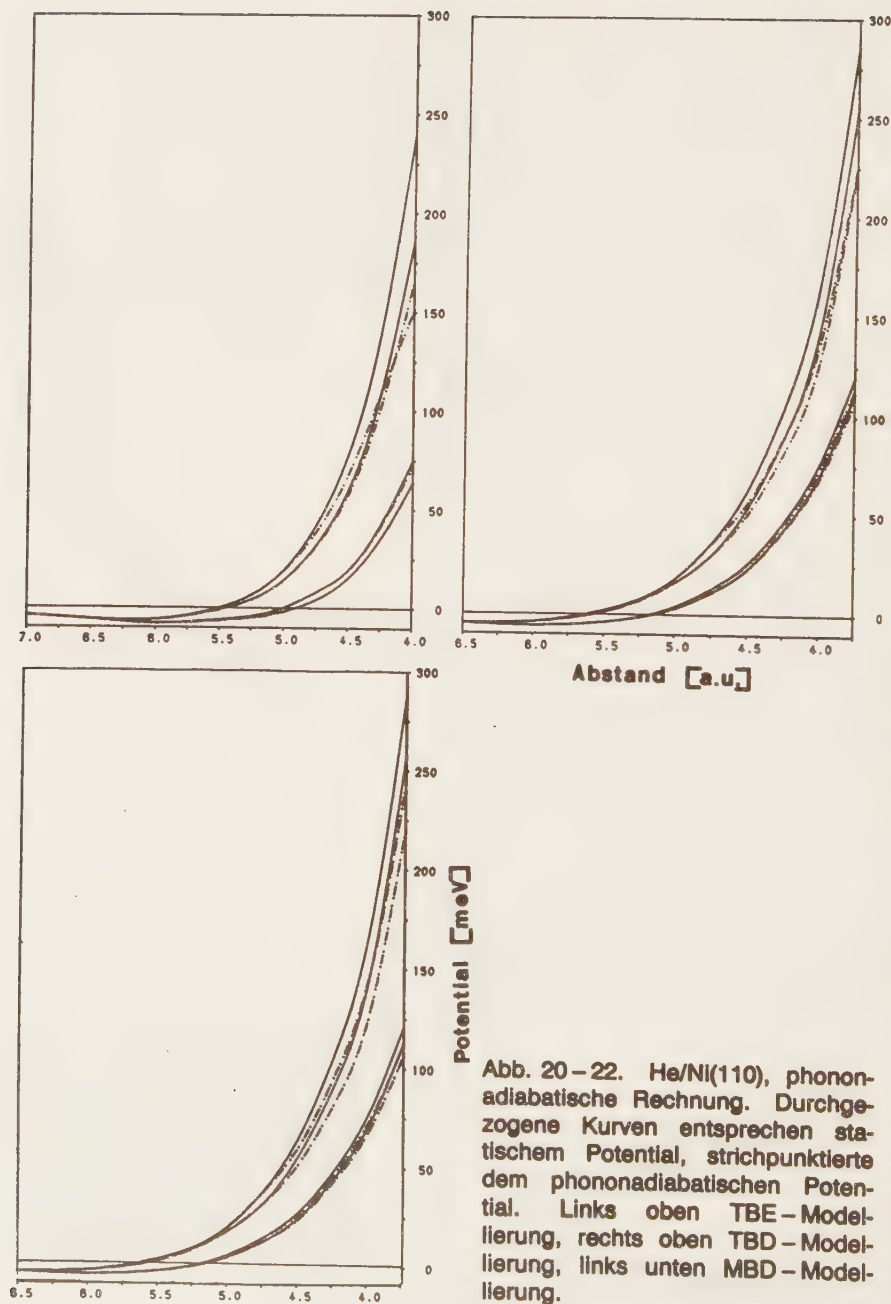


Abb. 20–22. He/Ni(110), phononadiabatische Rechnung. Durchgezogene Kurven entsprechen statischem Potential, strichpunktierte dem phononadiabatischen Potential. Links oben TBE-Modellierung, rechts oben TBD-Modellierung, links unten MBD-Modellierung.

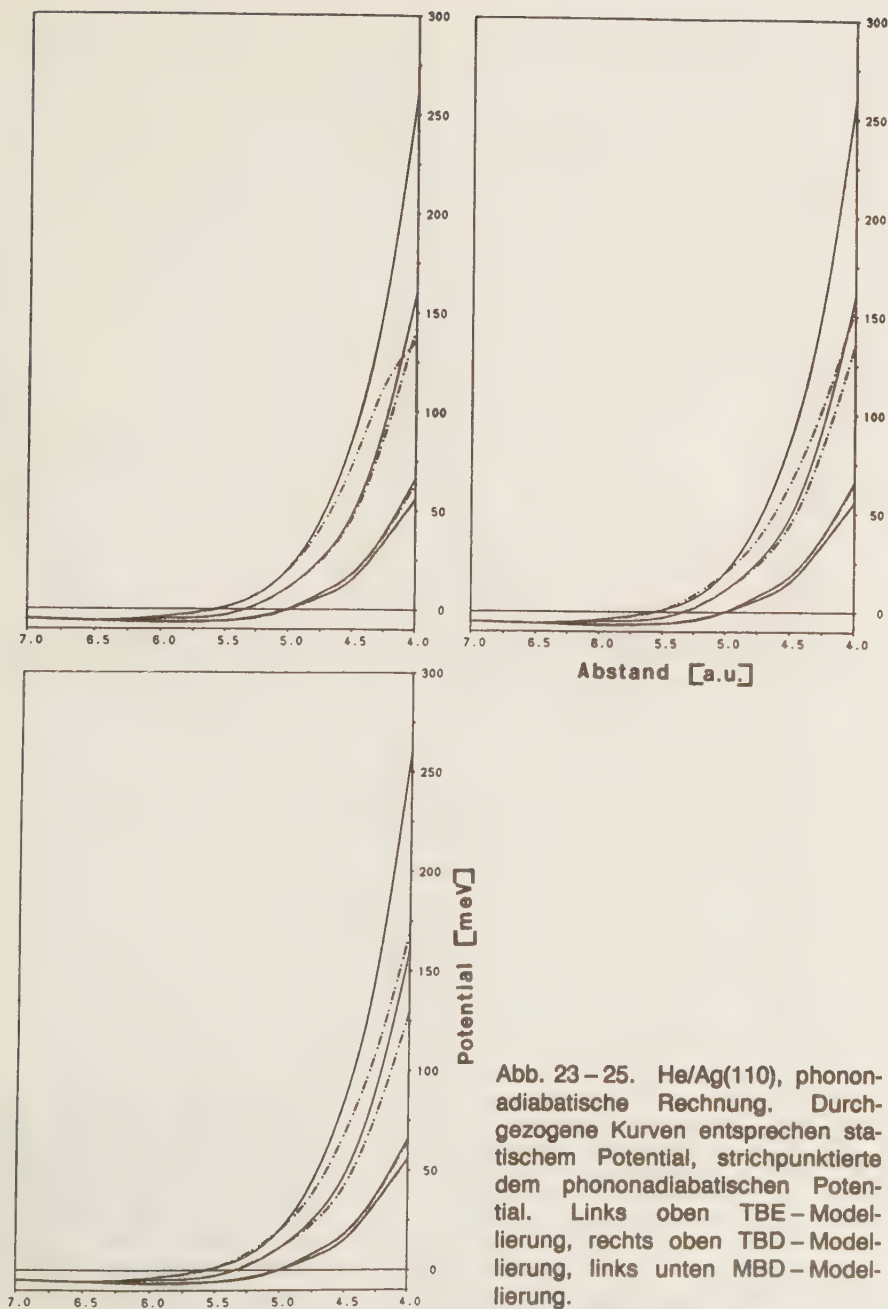


Abb. 23 – 25. He/Ag(110), phonon-
adiabatische Rechnung. Durch-
gezogene Kurven entsprechen stati-
schem Potential, strichpunktierte
dem phononadiabatischen Poten-
tial. Links oben TBE-Model-
lierung, rechts oben TBD-Model-
lierung, links unten MBD-Model-
lierung.

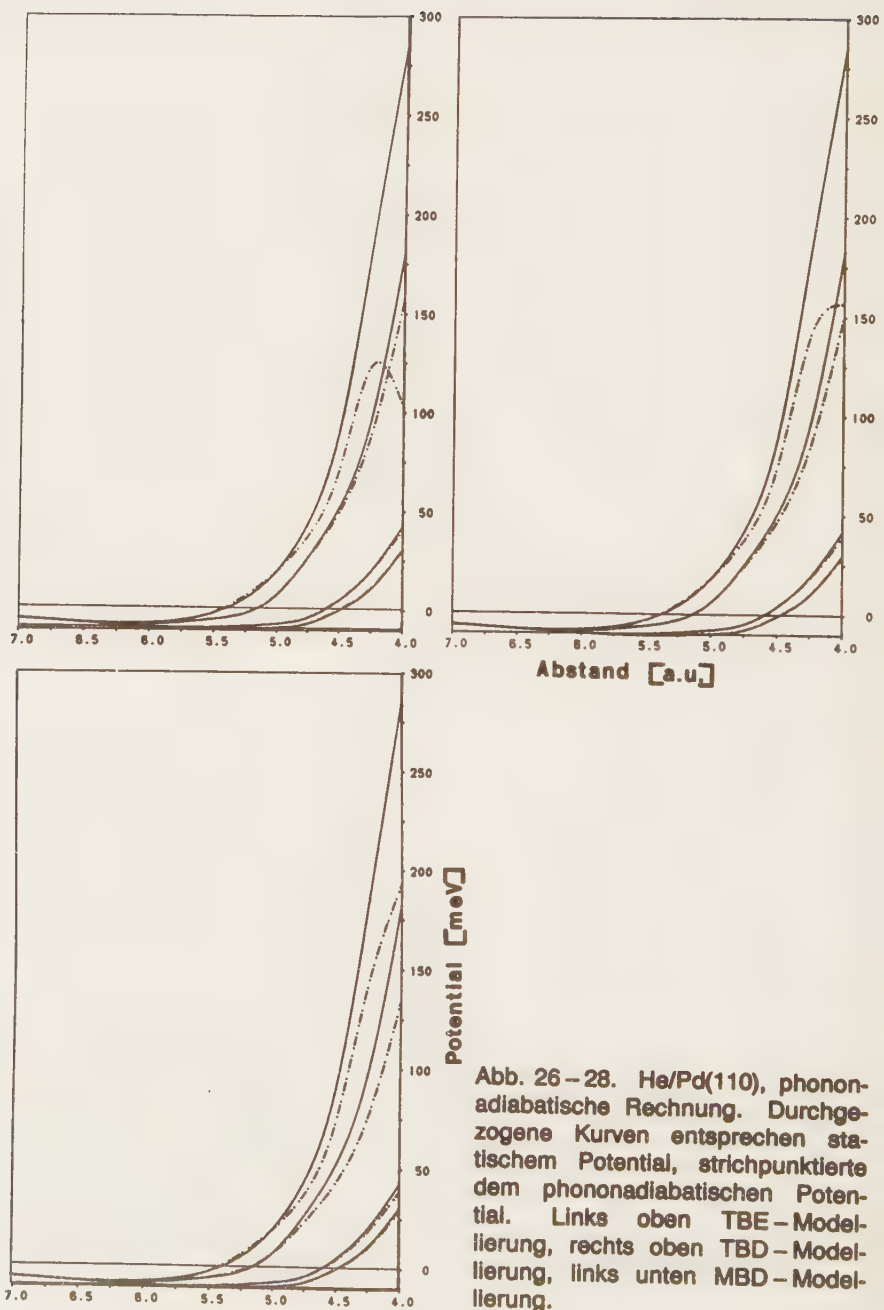


Abb. 26 – 28. He/Pd(110), phononadiabatische Rechnung. Durchgezogene Kurven entsprechen statischem Potential, strichpunktierte dem phononadiabatischen Potential. Links oben TBE-Modellierung, rechts oben TBD-Modellierung, links unten MBD-Modellierung.

Verschiebungen der Substratatome. In der folgenden Tabelle werden die z -Komponenten (senkrecht zur Oberfläche) der Verschiebungen des adsorbatnächsten Substratatoms in der *on-top*-Position aufgeführt. Die Entfernung Adsorbat/oberste Substratlage betrug 4 a.u. (3.5 a.u. bei Cu). Verglichen sind die Auslenkungen bei der TBE-, TBD- und MBD-Modellierung.

Tabelle 5: Auslenkungen des adsorbatnächsten Substratatoms.

	Cu	Ni	Ag	Pd
TBE – Modell	0.180	0.110	0.230	0.514
TBD – Modell	0.141	0.097	0.123	0.144
MBD – Modell	0.130	0.043	0.100	0.114

Diskussion der Ergebnisse. Die Bilder der vorangegangenen Seiten zeigen, daß in allen Fällen die Steilheit der elektronisch berechneten, statischen Potentiale durch die Korrekturen der phononadiabatischen Behandlung vermindert wurde. Es resultieren "weichere" Potentiale, die in den repulsiven Ästen *on-top* und *short-bridge* deutlich abgesenkt wurden. In den bereits im statischen Fall weniger repulsiven Potentialästen *long-bridge* und *center* spielt die Energiekorrektur durch die Relaxation des Substrats eine geringere Rolle. Betrachtet man in diesen Bildern den klassischen Umkehrpunkt für ein ankommendes Teilchen, so wird durch die Relaxation des Substrats die Korrugation der Potentialfläche – vor allem im energetisch höheren Bereich – deutlich verkleinert (in phononadiabatischer Näherung).

Vergleicht man andererseits die Auswirkungen der verschiedenen Modellierungen untereinander, so fällt auf, daß die einfachen Modelle, in denen das Adsorbat-Substratpotential durch ein additives Zweiteilchenpotential wiedergegeben wurde, zu teilweise unerwarteten Resultaten führen. Vor allem bei dem System He/Pd(110) zeigt sich ein Umkippen der phononadiabatischen Potentialkurve in der *on-top*-Position. Hand in Hand mit dieser Absenkung der Potentialkurve geht eine starke Auslenkung des adsorbatnächsten Atoms, welche für das TBE-Modell mehr als dreimal so groß als für das MBD-Modell ausfällt (He/Pd). Dieses unphysikalische Verhalten wird durch die Übertreibung der Relaxation des adsorbatnächsten Atoms hervorgerufen. Hierbei spielen zwei Dinge eine Rolle. Erstens besitzen die einzelnen Zweiteilchenpotentiale eine stärkere Entfernungsabhängigkeit als das Gesamtpotential, das von ihnen aufgebaut wird. Das repulsive Potentialverhalten in der *on-top*-Position bei kleinem Abstand resultiert im wesentlichen aus dem Einzelpotential des nächsten Atoms. Zweitens können die Zweiteilchenpotentiale anders als das Vielteilchenpotential die Kräfte zwischen den Substratatomen nicht verändern. Dort trägt nämlich zur Stabilisierung des Substrats die Möglichkeit bei, "harte", d.h. hochfrequente, Schwingungen durch die veränderte korrelierte Bewegung der Substratschwingungen zu erhalten. Damit werden auf einzelne Atome ausgeübte Kräfte über die Normalmoden gewissermaßen umverteilt. Kommen dazu die erwähnten

"harten" Moden ins Spiel, ist eine Auslenkung auch von stark an das Adsorbat gekoppelten Atomen erschwert.

Wie dieser Vergleich der Modellierungen für He/Pd(110) ausfällt, ist in Abb. 29 noch einmal zusammengefaßt. Deutlich ist das unphysikalische Verhalten der durch das additive Zweiteilchenpotential vermittelten Wechselwirkung zu erkennen.

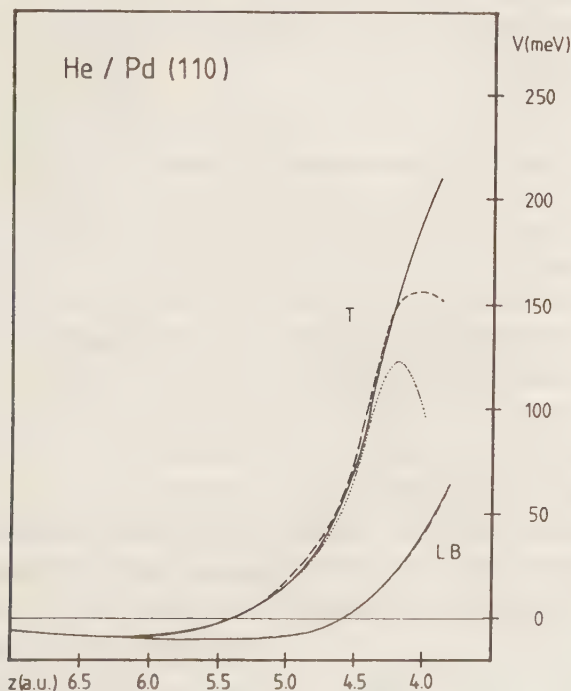


Abb. 29. He/Pd(110) im Vergleich der Modellierungen. Oben *on-top* Äste, unten *long-bridge*-Äste. Durchgezogene Kurven: MBD-Rechnungen; gestrichelte Kurven: TBD-Rechnung; gepunktete Kurve: TBE-Rechnungen.

Schlußfolgerung. Eine wesentliche Schlußfolgerung läßt sich für die anzuwendende Modellierung des Adsorbat/Substratsystems ziehen: Eine Beschreibung der Wechselwirkung muß in jedem Fall durch ein Vielteilchenpotential vorgenommen werden; das Substrat ist als korreliert schwingendes System aufzubauen. Die sehr bequeme und oft benutzte Anpassung der Wechselwirkung durch ein additives Zweiteilchenpotential neigt jedoch leider dazu, die Relaxation des Substrats überzubetonen und erscheint vor allem bei Potentialen für reaktivere Teilchen unbrauchbar (H auf Ni).

V.2.c) Vollständige selbstkonsistente Rechnung für He/Cu(110)

Nachdem im vorangehenden Abschnitt die Frage nach der zutreffenden Modellierung des Substrats und der Wechselwirkung diskutiert wurde, werden in diesem Abschnitt die Ergebnisse der selbstkonsistenten Rechnung vorgestellt, wobei die MBD – Modellierung zugrundegelegt wurde. Diese Ergebnisse sind die Gestalt der selbstkonsistent berechneten Wellenfunktionen, die Energie dieser Zustände sowie die Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratome und der Frequenzen der Normalmoden durch die Adsorption.

Allgemeines zu den Abbildungen der Wellenfunktionen. Gezeigt werden Höhenlinienbilder der Wellenfunktionen in drei zueinander senkrecht stehenden Schnittflächen. Die in den einzelnen Abbildungen links oben liegende Zeichnung zeigt die Schnittfläche, die durch das Zentrum der unverzerrten Oberflächenzelle läuft und die Geraden parallel zur x – Achse (Zentrum – *long – bridge* – Richtung, $[1\bar{1}0]$) und z – Achse (senkrecht zur Kristalloberfläche, $[110]$) enthält. Die Schnittfläche in der links unten liegenden Teilzeichnung ist parallel zur Oberfläche und geht durch das absolute Minimum des statischen Potentials 5.8 a.u. vor der Oberfläche. Die dritte Teilzeichnung zeigt die Schnittfläche, die durch das Zentrum der Oberflächenzelle und die Geraden parallel zur y – und z – Achse festgelegt wird.

Die Längenangaben sind in atomaren Einheiten (Bohr) angegeben und bezüglich des Zentrums der Oberflächenzelle als Ursprung festgelegt. Die in diesen

Zeichnungen wiedergegebenen Ausschnitte decken nur einen Teil der Oberflächenzelle ab. Wie sie bezüglich dieser Zelle liegen, wird in den Abbildungen 30 – 32 verdeutlicht, in denen die Ausschnitte und ihre Lage maßstabsgerecht mit der Oberflächenzelle verglichen werden.

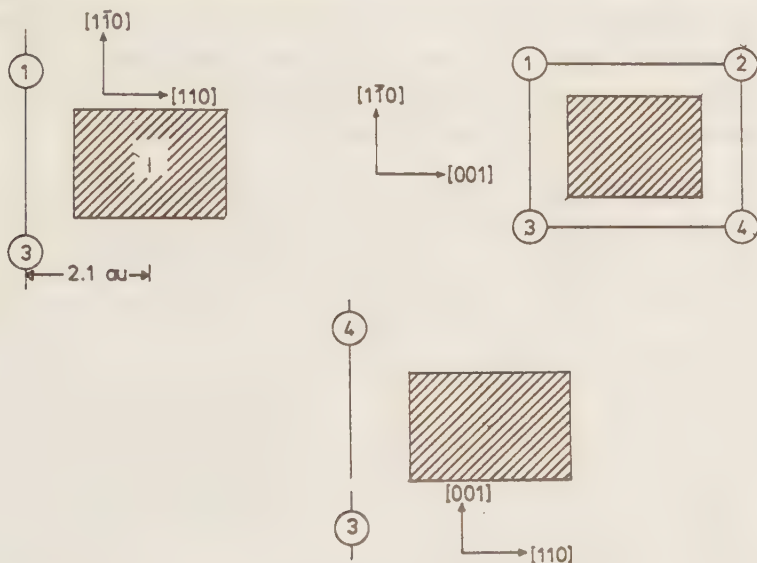


Abb. 30 – 32: Lage der Höhenlinienzeichnungen bezüglich der unverzerrten Oberflächenzelle (Atome 1 – 4, siehe Abb. 10). Links oben xz – Schnitt, rechts oben xy – Schnitt (Aufsicht auf Zelle), Mitte unten yz – Schnitt.

In den einzelnen Zeichnungen selbst sind die Höhenlinien, d.h. Linien gleicher Amplitude, der Wellenfunktion aufgetragen. Positive Amplituden sind durch durchgezogene Linien, negative durch strichpunktierte Linien wiedergegeben. Soweit möglich sind die Höhenlinien mit einer Nummer gekennzeichnet, die es erlaubt, die zugehörige Amplitude zu bestimmen. In allen Bildern der He/Cu(110) – Serie wurden dazu die Nummern der Höhenlinien, wie im Kasten rechts oben in den Abbildungen angemerkt ist, den Werten der Amplitude zugeordnet. Knotenflächen der Wellenfunktionen zeigen sich in diesen Abbildungen an einer Zeichnung ohne Höhenlinien.

Die weiteren, im rechts oben liegenden Kasten vermerkten Daten des zugehörigen selbstkonsistenten Zustands sind der Reihe nach: Adsorptionsenergie in [meV] (Gl.IV.2.47) (auf der Abbildung als Gesamtenergie bezeichnet), wobei eine negative Energie einem gebundenen Zustand entspricht, Bildkraft in [meV] als Ergebnis der Verschiebung der Substratome im Ortsraum, energetische Verschiebung der Normalmoden in [meV] (als $\Delta \Omega_0$ bezeichnet), Nummer des selbstkonsistent berechneten Zustands (Level) sowie Daten zu Festlegung der Basis (energetisch und örtlich), die aber hier nicht von Interesse sind.

Die Wellenfunktionen der selbstkonsistent berechneten Zustände. Es konnten fünf gebundene Zustände ermittelt werden sowie ein (nicht gezeichneter) Zustand, dessen Energie zwar einem ungebundenen Zustand entspricht, der aber nur parallel zur Oberfläche frei ist. Die echt gebundenen Zustände sind in den folgenden Abbildungen wiedergegeben.

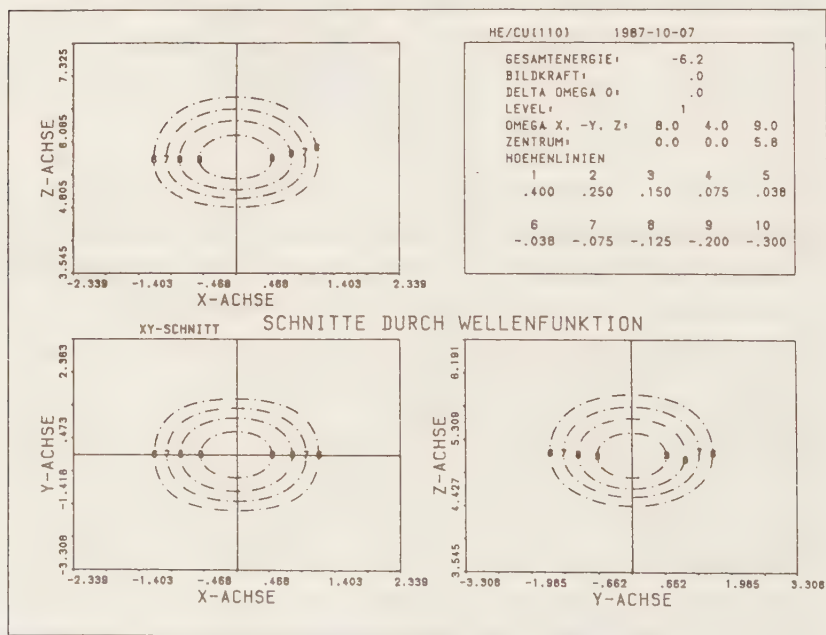


Abb. 33: Grundzustandswellenfunktion (Schnitte) für He/Cu(110). Erläuterungen siehe Text.

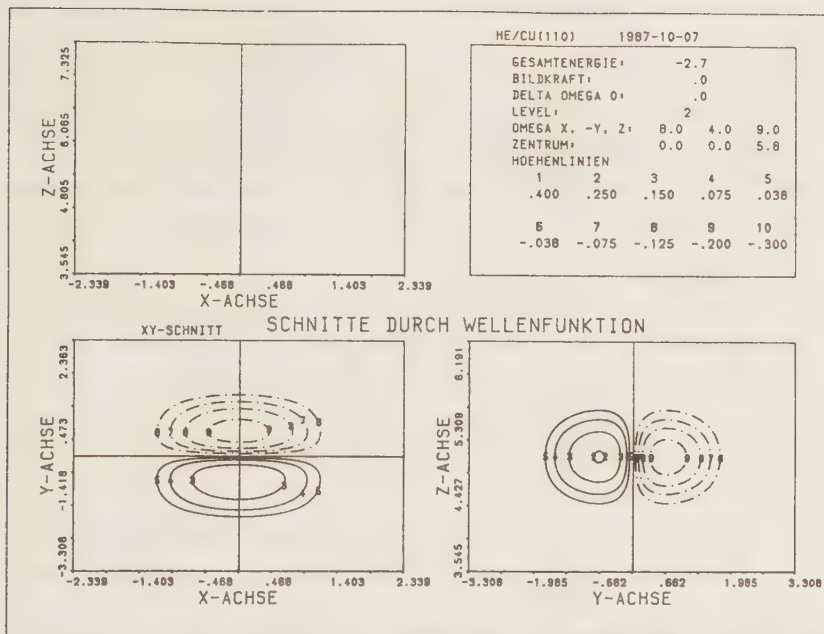
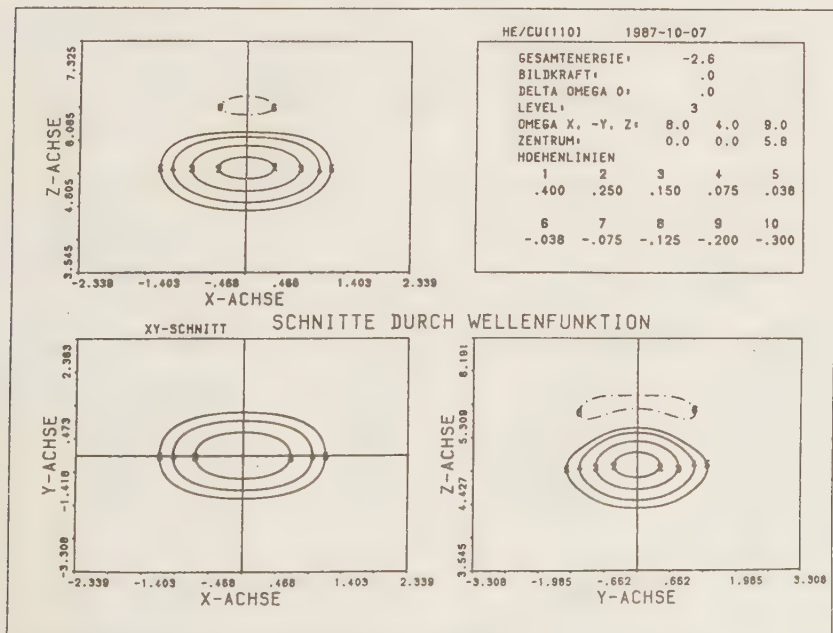


Abb. 34,35: Erster (oben) und zweiter (unten) angeregter Zustand für He/Cu(110). Erläuterungen siehe Text.



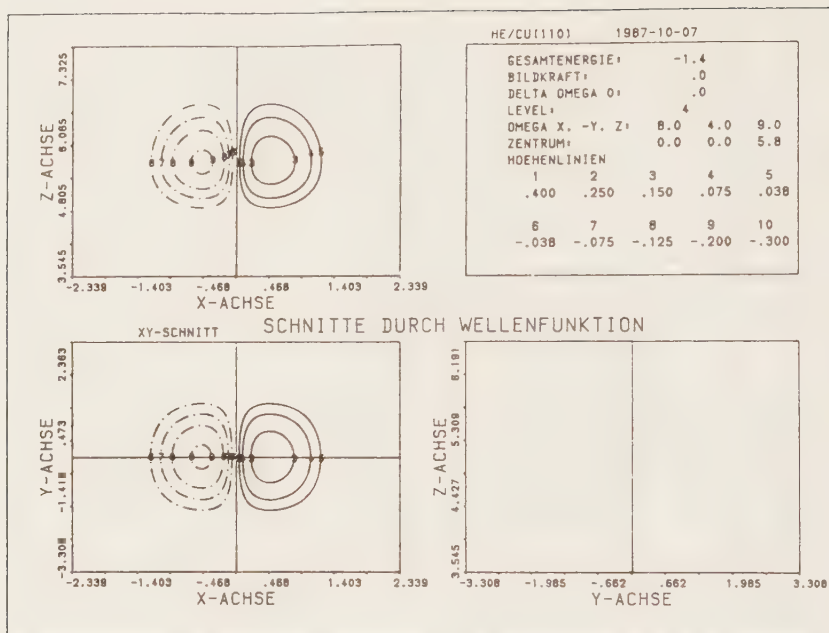
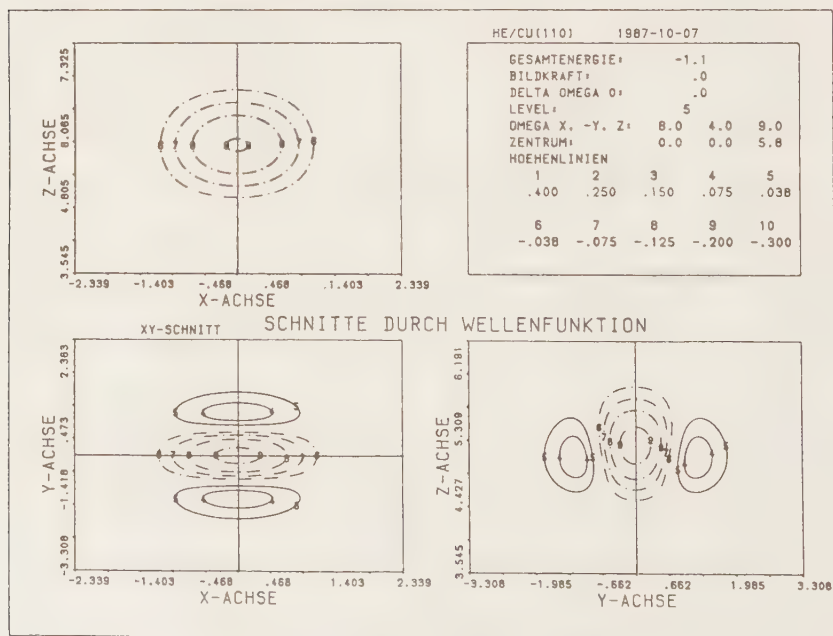


Abb. 36,37: Dritter (oben) und vierter (unten) angeregter Zustand für He/Cu(110). Erläuterungen siehe Text.



Der Grundzustand mit einer Adsorptionsenergie von 6.2 meV ähnelt stark einem Gaußorbital, wie es als unterster Zustand eines harmonischen Potentials zu erwarten wäre. Die einzige Abweichung besteht darin, sich in die Richtung kleinerer Potentialwerte (weg von der Oberfläche) etwas stärker auszubreiten; der tiefste Zustand bemerkt somit wenig von der Abweichung des Potentials von einem Oszillatorpotential.

Der erste angeregte Zustand besitzt eine Adsorptionsenergie von 2.7 meV. Er zeigt eine Knotenfläche in y -Richtung und folgt mit der Anregung der x -Richtung der schwächer korrigierten Grabenrichtung $[1\bar{1}0]$, ähnelt aber ebenfalls noch stark den Eigenfunktionen des harmonischen Oszillators.

Zustand 3 ist energetisch mit 2.6 meV Adsorptionsenergie sehr nahe an Zustand 2 gelegen. Er zeigt mit seiner senkrecht zur Oberfläche liegenden Anregung bereits deutliche Abweichungen vom harmonischen Fall. Von der zweiten negativen Keule der Wellenfunktion sind nur rudimentäre Anteile vorhanden.

Zustand 4 mit einer Adsorptionsenergie von 1.4 meV stellt die erste Anregung in $[001]$ (senkrecht zu den Gräben der (110) -Oberfläche) dar. Der starken Korrugation in dieser Richtung zufolge ähnelt der Zustand wiederum mehr dem harmonischen Fall.

Der letzte, mit 1.1 meV Adsorptionsenergie, echt gebundene Zustand 5 zeigt eine zweite Knotenfläche senkrecht zur Grabenrichtung, verdeutlicht aber im gebogenen Verlauf der Wellenfunktion die starken nichtharmonischen Anteile des Potentials.

Verschiebungen der Substratatome, energetische Verschiebung der Normalmoden.

In allen gefundenen Zuständen betrug die Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Substratatome weniger als 0.001 a.u., mit einer daraus resultierenden minimalen energetischen Auswirkung (kleiner als 0.02 meV) durch Relaxation des Substrats. Die energetische Verschiebung der Normalmoden blieb mit energetischen Auswirkungen von ebenfalls weniger als 0.02 meV vernachlässigbar gering.

Diskussion der Ergebnisse der selbstkonsistenten Rechnung, Vergleich mit dem Experiment. Die Cu(110)-Oberfläche zeigt ein beinahe statisches Verhalten gegenüber der Adsorption von Heliumatomen. Die Substratatome werden durch die sehr geringe Wechselwirkung zu den Heliumatomen vernachlässigbar gering aus ihren ursprünglichen Ruhelagen im sauberen Kristall verschoben. Eine Änderung der Struktur der Phononzustandsdichte findet ebenfalls nicht statt. Das leichte Heliumatom kann sich somit vor der Oberfläche des Kristalls aufhalten, ohne die Struktur des Kristalls in auffälliger Weise zu verändern. Wenn also die berechnete Deformationsresonanz keine Veränderungen des Substrats hervorruft, so ist bei einer Ankopplung der Heliumstreu Zustände mit ihren an der Oberfläche geringen Amplituden eine Substratbeeinflussung unwahrscheinlich. Dies gibt die Antwort auf die Fragen a) und b) aus Kap.II.1. nach der Möglichkeit virtueller Phononanregungen und Beeinflussung der vibratorischen Struktur des Substrats, die beide nach den Ergebnissen der selbstkonsistenten Rechnungen als wenig wahrscheinlich eingestuft werden können.

Vergleicht man die Aussagen aus LEED-Rechnungen und aus der Rückrechnung von Streubildern der elastischen He-Streuung an Cu(110), so "sehen" die beiden Meßmethoden keine unterschiedlichen Substratoberflächen. Daraus kann man schließen, daß die elastische Heliumstreuung die Oberfläche kaum beeinflusst. In diesen Streuexperimenten (z.B. von Gorse et al.,[91]) finden die hier vorgestellten Ergebnisse der vernachlässigbaren Substratbeeinflussung durch Helium eine gute Bestätigung.

Wie sich aus den Untersuchungen von Gorse et al. [91] an Cu(110)-, (113)-, (115)- und (117)-Oberflächen für selektive Adsorption von He ergibt, werden dort ebenfalls mehrere gebundene Zustände nachgewiesen. Adsorptionsenergien werden allerdings nur für die (113)- und (115)-Flächen angegeben. Der Vergleich der gefundenen Adsorptionsenergien ist allerdings mit einer weiteren Schwierigkeit verbunden: Gorse et al. verwendeten für ihre Rechnungen ein quasi-eindimensionales Modell, das nur die zur Oberfläche senkrechte Richtung in die Potential/Entfernungsabhängigkeit einbezieht. Energieanteile aus der Korugation und der kinetischen Energie parallel zur Oberfläche sind gemittelt

berücksichtigt, andererseits ist die Herausrechnung dieser Anteile aus den selbstkonsistenten Rechnungen nicht praktikabel. Testrechnungen mit einem eindimensionalen, an die statischen Potentialwerte der Hartree – Fock – Rechnungen angepaßten Morsepotential zeigten jedoch eine zufriedenstellende Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Werten.

V.3. Das System H/Ni(110)

Die Geometrie und die vibratorische Modellierung des Substrats. Sie bleibt in diesem System gegenüber den Rechnungen von He/Ni(110) unverändert. Es findet stets das dispersive Modell Anwendung (Kap.V.2.1). Zu der benutzten Parametrisierung siehe Tabelle 1.

V.3.a) Parametrisierung der elektronischen Wechselwirkung

Wie bei den He-Rechnungen müssen wieder die in die Taylorreihe aus Kap.III.2.b eingehenden Größen festgelegt werden. Die Reihenfolge der Beschreibung dieser Größen ist die gleiche wie in Kap.V.2.a: Zuerst werden die Parameter für die elektronische SCF-Rechnung (Kap.III.2.a) vorgestellt, die es erlauben, das statische Potential zu berechnen. Die Gewinnung der Ableitungen nach den Auslenkungen der Substratatome mit dem dazu notwendigen numerischen Apparat folgt anschließend.

Das statische Potential

Beschreibung des H-Atoms. Zu seiner Parametrisierung ist, wegen der stärkeren Wechselwirkung im H/Ni(110) System, eine erweiterte Anzahl an Basisfunktionen (Orbitalen des isolierten Atoms) nötig. Es finden die $1s$ -, $2s$ -, $2p_x$ -, $2p_y$ - und $2p_z$ -Orbitale Berücksichtigung. Sie werden als *Slater-type*-Orbitale (Gl.V.2.2) modelliert; ihre Kenngrößen sind den Nachschlagewerken von Clementi-Roetti [65] entnommen und in der Tabelle 6 aufgelistet. $E_A^{(0)}$ bezeichnet den Wert der Rumpfergie des betreffenden Orbitals, ξ_i und c_i den Slaterexponenten und -koeffizienten des Orbitals. Die Coulomb- und Austauschintegrale sowie die Bildradien werden in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 6: Beschreibung der Wasserstofforbitale

Orbital	n l m	ξ_i	c_i	$E_A^{(0)}$ [eV]
1s	1 0 0	1.0	1.0000	- 13.595
2s	1 0 0	1.0	- 0.5529	- 3.397
	2 0 0	0.5	1.1149	- 3.397
2p _z	2 1 0	1.0	1.0000	- 3.397
2p _x	2 1 1	1.0	1.0000	- 3.397
2p _y	2 1 - 1	1.0	1.0000	- 3.397

Tabelle 7: Coulomb – und Austauschintegrale, Bildradien

Coulomb – integral [eV]	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
1s	9.18	0.71	0.71	0.71	0.71
2s	0.71	0.19	0.93	0.93	0.93
2p _x	0.71	0.93	0.77	0.77	0.77
2p _y	0.71	0.93	0.77	0.77	0.77
2p _z	0.71	0.93	0.77	0.77	0.77
Austausch – integral [eV]					
1s	0.00	0.55	0.55	0.55	0.55
2s	0.55	0.00	0.55	0.55	0.55
2p _x	0.55	0.55	0.00	0.55	0.55
2p _y	0.55	0.55	0.55	0.00	0.55
2p _z	0.55	0.55	0.55	0.55	0.00
Bild – radien [a.u.]	3.0	4.6	4.6	4.6	4.6

Die elektronische Modellierung des Metalls. Hier gilt sinngemäß das gleiche wie bei der Beschreibung des Adsorbats: Es ist eine größere Anzahl von Basisfunktionen einzusetzen, um die stärkere Wechselwirkung zu erfassen. In diesem Fall sind als zusätzliche Orbitale die Ni-3p-Orbitale eingesetzt worden. Zu ihrer Beschreibung siehe Tabelle 8. Die übrige Modellierung, die die Ni-d-Orbitale und sp-Orbitale betrifft, ist ungeändert von den Heliumrechnungen übernommen worden (Tabelle 2 und 3). Für ihre Darstellung verweise ich auf Kap.V.2.a.

Tabelle 8: Die Ni-3p-Orbitale [65]

Komponente	n	l	ξ_i	c_i
1	3	1	6.140	0.4285
2	3	1	4.723	0.3520
3	3	1	3.462	0.3503

Die Behandlung der Wechselwirkung. Für die Einzentrenintegrale und die sonstigen nicht überlappingsabhängigen Parameter gilt das in Kap.V.2.a Gesagte ohne Änderung. Unterschiede ergeben sich durch die größere Anzahl von Adsorbatorbitalen und durch die Einführung der Ni-3p-Orbitale in der Behandlung der Überlappungen.

Der erste Schritt in der Behandlung mehrerer Adsorbatororbitale besteht im Aufbau

der bereits früher definierten adsorbatprojizierten Zustände (Kap.V.2.a): Es werden für jedes der Elektronenbänder im Metall (d – Band, p – Band, diskretisierte sp – Bänder) die adsorbatprojizierten Zustände gebildet, wobei für jedes Band und jedes Adsorbatorbital eine dieser Projektionen zu berücksichtigen ist. Sei $|A\rangle$ ein beliebiges Adsorbatorbital (aus Tabelle 6), $|k\rangle$ ein beliebiges Metallorbital, dann bezeichnet $|K_{A\alpha}\rangle$ den durch das Orbital $|A\rangle$ aus dem Band α projizierten Zustand:

$$|K_{A\alpha}\rangle = N_{A\alpha} \sum_{k \in \{\text{Band } \alpha\}} |k\rangle \langle k|A\rangle \quad (\text{V.3.1})$$

$N_{A\alpha}$ ist die Normierungskonstante des Zustands (vgl. Gl.(V.2.13)). Zustände, die zwar zu verschiedenen Adsorbatorbitalen $|A\rangle$ und $|B\rangle$ gehören, jedoch aus demselben Elektronenband α des Metalls stammen, sind zueinander nicht orthogonal; ihre Überlappungen $\Delta_{AB}^{(\alpha)}$

$$\Delta_{AB}^{(\alpha)} = \langle K_{A\alpha} | K_{B\alpha} \rangle \quad (\text{V.3.2})$$

sind bei der Bildung der Überlappungen $S_{A-B\alpha}$ der Adsorbatororbitale mit den Elektronenbändern des Metalls zu berücksichtigen [62]. Sind die $\Delta_{AB}^{(\alpha)}$ berechnet, so bildet man die Überlappungen $S_{A-B\alpha}$ durch:

$$S_{A-B\alpha} = \Delta_{AB}^{(\alpha)} S_{A-A\alpha} \quad (\text{V.3.3})$$

Das bedeutet, man muß die Überlappungen $S_{A-A\alpha}$ der Adsorbatororbitale mit ihren eigenen Projektionen aus den Elektronenbändern des Metalls kennen. Diese berechnen sich für die Überlappungen aus sp – und d – Elektronenbändern mit Adsorbatorbitalen nach den Gln.(V.2.11,V.2.14). Die Behandlung der neu hinzugekommenen Ni – 3p – Orbitale wird festgelegt durch:

$$(S_{A-Ap})^2 = \sum_j [s_{A-p}(j)]^2 \quad (\text{V.3.4})$$

$$s_{A-p}(j) = \langle A | p(j) \rangle \quad (\text{V.3.5})$$

wobei $|p(j)\rangle$ das auf dem j – ten Substratatom festgelegte p – Orbital des neuen p – Elektronenbands mit den Slaterorbitalkomponenten aus Tabelle 8 ist.

Somit sind bei fünf Adsorbatorbitalen, einem Metall – d – Elektronenband, einem

Metall - p - Elektronenband und dem in drei Teilbänder aufgespaltenen sp - Elektronenband 25 Überlappungen S_{A-BQ} sowie als zeitbestimmender Schritt 300 Überlappungen $\Delta_{AB}^{(\sigma)}$ zu berechnen.

Die in das Hartree - Fock - Verfahren aus Kap.III.2.a eingehenden Größen sind damit festgelegt. Die folgende Abb. 38 zeigt eine Darstellung der Werte des mit diesen Rechnungen erhaltenen statischen Potentials auf einer Schnittfläche im Abstand von 2.5 a.u. vor der Oberfläche des Metalls. Die laterale Ausdehnung dieser Schnittfläche erstreckt sich über die von den Substratatomen 1 - 4 (siehe Abb. 10) begrenzte Oberfläche. Weitere Schnitte durch die sich ergebenden Potentialflächen werden im Zusammenhang mit den phononadiabatischen Studien in Kap.V.3.b gezeigt.

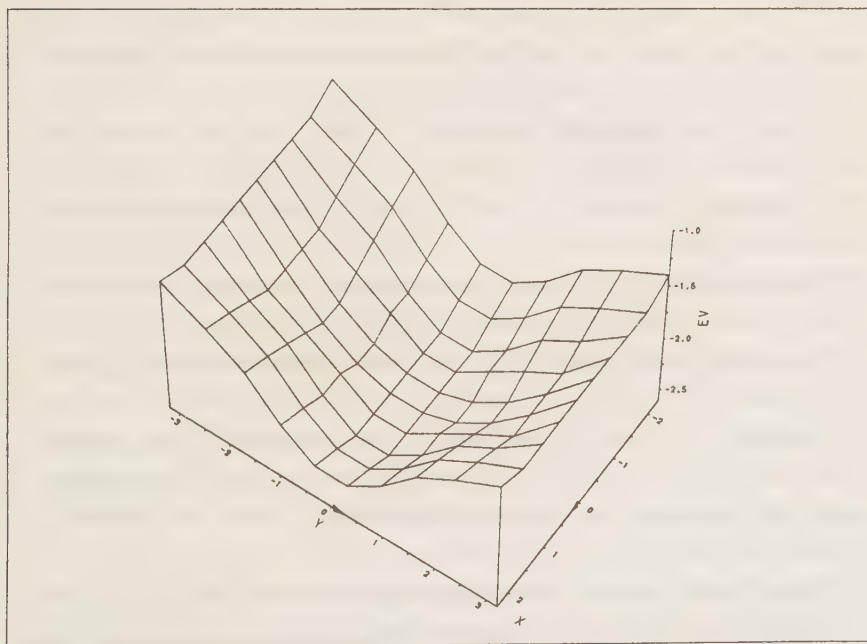


Abb. 38: Das statische Potential aus der Hartree - Fock - Rechnung im Abstand von 2.5 a.u. vor der Oberfläche. Perspektivische Darstellung.

Behandlung der Terme der linearen und quadratischen Kopplung zu den Substratatomauslenkungen

Nach den Erfahrungen, die in Kap.V.2.b,c gewonnen wurden, wird auf eine Modellierung der Wechselwirkung mit additiven Zweiteilchenpotentialen verzichtet. Leider existiert im Fall der H/Ni(110) Wechselwirkung keine der Gl.(V.2.24) analoge Näherungsformel. Es bleibt nur der dort in den Vorbemerkungen zur Behandlung der Kopplungsterme genannte Weg, alle erforderlichen Größen numerisch aus der Hartree – Fock – Rechnung zu gewinnen.

Wird das Potential der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat formal als

$$V_{\text{Ad-sub}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_j\}) = F(\{S_{\text{A-Bd}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_j\})\}, \{S_{\text{A-Bs}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_j\})\}, \{S_{\text{A-Bp}}(\mathbf{R}, \{\mathbf{u}_j\})\}, z) \quad (\text{V.3.6})$$

geschrieben, so müssen nach der Kettenregel der Differentiation die Ableitungen (erste und zweite Ableitungen!) von F – dem durch die Hartree – Fock – Rechnungen hergestellten funktionalen Zusammenhang des Potentials mit den Überlappungen $S_{\text{A-B}\alpha}$ – nach den Überlappungen $S_{\text{A-B}\alpha}$ mit den Elektronenbändern α des Metalls" berechnet werden. Diese Überlappungen bauen sich nach den Regeln der Gln.(V.2.11, V.2.14, V.2.30, V.3.3 und V.3.4) aus den Überlappungen der Adsorbatorbitale mit den einzelnen Substratatomorbitalen auf. Die $\Delta_{\text{AB}}^{(\alpha)}$ sind als schwach ortsabhängige Größen nicht variiert worden.

Die Kettenregel verlangt weiterhin die Kenntnis der Ableitungen der $S_{\text{A-B}\alpha}$ nach den Überlappungen $s_{\text{A-}\alpha}(j)$, der Überlappungen der Adsorbatorbitale mit den Orbitalen des j -ten Substratoms aus dem Elektronenband α (ebenfalls erste und zweite Ableitungen!). Sie sind mit den oben genannten Regeln analytisch bildbar, wobei die Konstanz der Entwicklungskoeffizienten $c_k^{(i)}$ wie in Kap.V.2.c vorausgesetzt wurde.

Der letzte Schritt in dieser Kette der Abhängigkeiten ist die Berechnung der Ableitungen der $s_{\text{A-}\alpha}(j)$ nach den Auslenkungen u_{jx} , u_{jy} und u_{jz} des j -ten Substratoms (wiederum beide Ableitungen). Dieser Schritt kann nur numerisch gelöst werden, wobei wegen des enormen Rechenaufwands (drei erste Ableitungen pro Orbital, Atom und Elektronenband des Metalls, sechs verschiedene zweite

Ableitungen pro Atom etc. bei bis zu dreihundert Atomen im Cluster der bei den Hartree – Fock – Rechnungen berücksichtigten Substratatom) auf die einfacheren, leider aber auch ungenaueren, numerischen Differentiationsformen der 2 – Punkt – Vorwärtsregel für die ersten bzw. 3 – Punkt – Vorwärtsregel bei den zweiten Ableitungen zurückgegriffen werden muß. Bedingt hier bereits jede einzelne Differentiation die Auswertung von 3 dreidimensionalen Integralen pro Adsorbatorbital, Substratatomorbital, Elektronenband und Position des Adsorbats, so wird dieser Aufwand bei den zuerst genannten Ableitungen der Werte des Potentials nach den Überlappungen $S_{A-B\alpha}$ um ein Vielfaches übertroffen.

Jeder zu einer einzelnen Differentiation notwendige Potentialpunkt ist dort das Ergebnis einer vollständigen Hartree – Fock – Rechnung für das elektronische System! Da es für diese Rechnung 25 Überlappungen $S_{A-B\alpha}$ gibt, müssen 25 + 1 Hartree – Fock – Rechnungen bereits für die Bildung der ersten Ableitungen mit der einfachen 2 – Punkt – Vorwärtsregel für jede Adsorbatposition durchgeführt werden. Für die zweiten Ableitungen sind 25 · 26/2 gemischte Ableitungen zu bilden, die je drei Hartree – Fock – Rechnungen pro Adsorbatposition verlangen.

Diese Berechnungen sind in Abb. 5 (S. 62) skizziert. Ausgehend vom geometrischen Modell des Substrats, das die Positionen der nicht ausgelenkten Substratome festlegt, und vom elektronischen Modell des Systems werden die Rechnungen für jede Position des Adsorbats einzeln durchgeführt. Dies ist durch den Rahmen im oberen Teil der Abbildung wiedergegeben. Das von Doyen et al. entwickelte Programm FACE liefert die Überlappungen, die das ebenfalls von Doyen et al. entwickelte SCF – Programm FOCK zur Berechnung der Potentialwerte benötigt.

Gleichzeitig wird in FACE eine Variation der Adsorbatposition vorgenommen, um die Werte der $s_{A-\alpha}(j)$ an leicht verschobenen Positionen der Orbitalzentren zu erhalten. Dies sind die Startwerte für das in dieser Arbeit entwickelte Programm zur Auswertung der Kettenregel, das daraus die numerische Ableitung der $s_{A-\alpha}(j)$ nach den Auslenkungen der Substratome sowie die Ableitung der Überlappungen $S_{A-B\alpha}$ der Elektronenbänder des Metalls nach den $s_{A-\alpha}(j)$ berechnet. Die zusätzlichen Daten, die dabei von dem Programm FACE geliefert werden müssen,

sind die Koeffizienten $c_i^{(k)}$ der willkürlich festgelegten Wellenfunktionen im Elektronenband der Sommerfeld – sp – Wellenfunktionen (Gl.V.2.30) und die Überlappungen $\Delta_{AB}^{(\alpha)}$ zwischen verschiedenen adsorbatprojizierten Zuständen aus demselben Elektronenband.

Das Programm FACE berechnet die Potentialwerte, die zu variierten Überlappungen $S_{A-B\alpha}$ gehören, und übergibt diese Werte ebenfalls an das die Kettenregel auswertende Programm, wo alle Daten für eine Adsorbatposition simultan vorliegen.

Die Problematik in diesem Programm ist nun keinesfalls in der sehr einfachen mathematischen Struktur der numerischen Ableitungsbildung und der Auswertung der Kettenregel zu sehen, sondern in den logistischen Problemen bei der Bewältigung der enormen zu verarbeitenden Datenmenge. Die Eingabedateien für eine Adsorbatposition z.B. beinhalten allein eine Datenmenge von ca. 8 MByte für die numerische Berechnung der Ableitungen der $s_A \alpha(j)$ nach den Auslenkungen der Substratome. Des weiteren sind für die Gesamtauswertung vom Potentialwert zur Einzelatomauslenkung teilweise achtfach indizierte Summen notwendig, die – selbst bei sonst sehr einfacher Form des Problems – für die zu verarbeitenden Datenmengen eine vergleichsweise große Rechenzeit bedingen (ca. 10 min CPU – Zeit pro Adsorbatposition).

Der Rechenaufwand für die Bereitstellung der Überlappungen (FACE) beläuft sich auf ca. 40 min CPU – Zeit/Punkt; die elektronische SCF – Rechnung verlangt den Hauptanteil der Rechenzeit mit ca. 1 – 2 Stunden CPU – Zeit/Punkt.

Zur Berechnung wurde deshalb die Anzahl der Raumpunkte eingeschränkt, an denen Potentialwerte und Ableitungen bereitgestellt wurden. Die Symmetrie des unverzerrten Substrats erlaubt zudem eine Reduzierung des Problems auf ein Viertel (lateral) der Oberflächenzelle, wobei neun laterale Positionen bei sieben senkrechten Abständen berücksichtigt wurden. Diese Werte werden mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen in einem Folgeprogramm zu den ersten, grobmaschigen Potentialnetzen umgeformt (Abb. 5, Mitte), die danach je 175 Punkte für das statische Potential, erste und zweite Ableitungen nach den Substratomauslenkungen beinhalten.

Je nach den Anforderungen, die von den Grunddaten der Basis für die selbstkonsistente Adsorbat – Substratatombewegung festgelegt werden (Gaußalgorithmus bei der Integration), werden diese Werte (die Koordinatendarstellungen der Operatoren) anschließend zu einem feinmaschigeren (z.Zt. 1000 Punkte pro Koordinatendarstellung eines Operators bei 253 Operatoren für sieben bewegliche Substratome) Raumgitter interpoliert, so daß die zu den Integrationen über die Operatoren benötigten Daten an das Hauptprogramm übergeben werden können.

Die zur Behandlung aller berücksichtigten Raumpunkte benötigte Rechenzeit vom elektronischen Problem bis zur Bereitstellung der grobmaschigen Operatornetze belief sich auf etwa 250 Stunden CPU – Rechenzeit, was bei der Auftragsituation am Leibniz – Rechenzentrum einer tatsächlichen Auftragszeit von etwa zweieinhalb Monaten vom Start der Rechenaufträge bis zur vollständigen Abarbeitung entsprach.

Im folgenden sind einige ausgewählte Beispiele für die Ortsdarstellung von Operatoren der linearen Kopplung an die Substratomauslenkungen gezeigt.

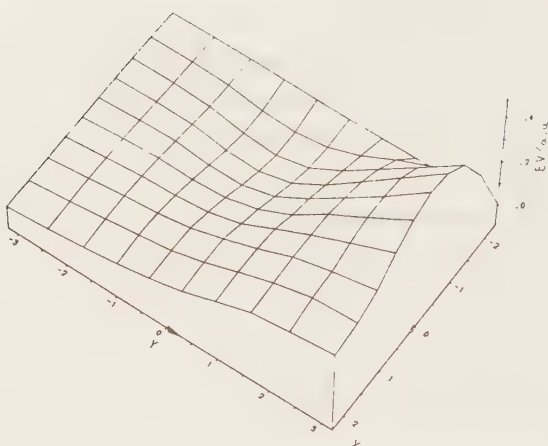


Abb. 39: Ableitung des Adsorbat-Substratpotentials nach der Auslenkung von Substratatom 2 in x-Richtung bei 2.5 Bohr Adsorbat-Substratabstand.

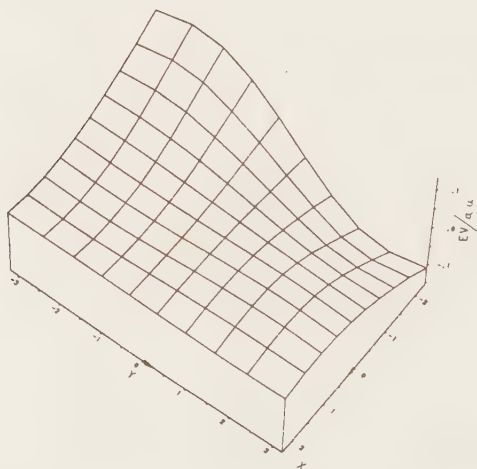


Abb. 40: Ableitung des Adsorbat-Substratpotentials nach der Auslenkung von Substratatom 6 in y-Richtung bei 2.5 Bohr Adsorbat-Substratabstand.

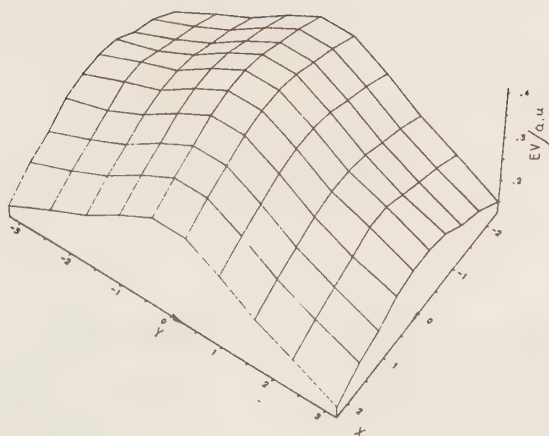


Abb. 41: Ableitung des Adsorbat-Substratpotentials nach der Auslenkung von Substratom 5 in z -Richtung bei 2.5 Bohr Adsorbat-Substratabstand.

V.3.b) Systemstudie in phononadiabatischer Näherung

Die Natur dieser Näherung wurde bereits in Kap.V.2.b erläutert. Für Fragen, die Details der Durchführung betreffen, verweise ich auf diesen Abschnitt.

Die Terme der quadratischen Kopplung zu den Substratomen; die Normalmoden und -frequenzen. Das Wasserstoffatom besitzt als reaktives Teilchen eine stärkere Wechselwirkung mit den Substratomen als etwa das Heliumatom. Vor allem gewinnen beim Wasserstoffatom die Terme der quadratischen Kopplung (Kap.IV.2.b) eine entscheidende Bedeutung; sie bestimmen die Rückstellkräfte, die auf die einzelnen Substratome wirken. Es ist deshalb wichtig, die durch das Adsorbat induzierten Frequenzänderungen der Normalmoden auf der Oberfläche auszuloten. Die beiden Abbildungen 42 und 43 zeigen die Linien gleicher maximaler und minimaler Frequenzen bei einer Entfernung des Adsorbats zum Metall von 2 Bohr.

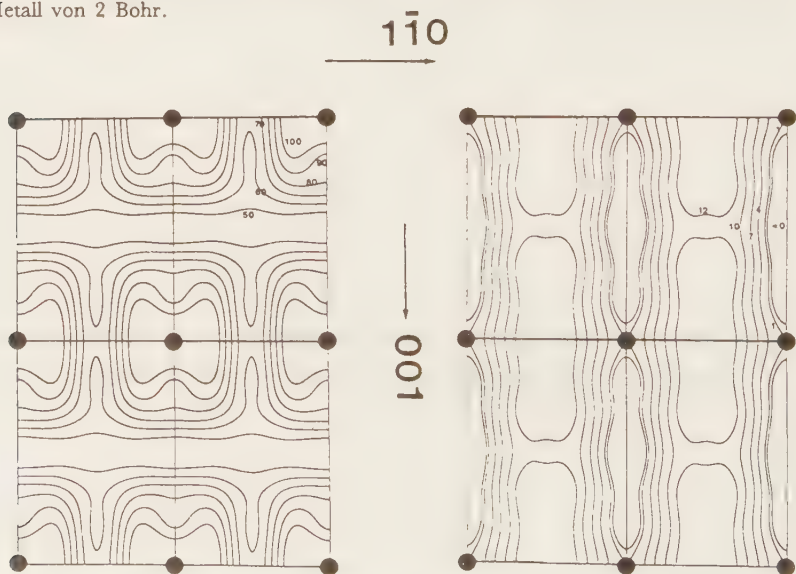


Abb. 42,43: Linien gleicher maximaler (links) und minimaler (rechts) Frequenzen der Substratmoden. Vier Oberflächenzellen, schwarze Kreise als ungestörte Substratompositionen.

Es ist der Trend erkennbar, daß *on-top*- und *short-bridge*-Positionen mit sehr harten Moden einhergehen (teilweise bis 100 meV Anregungsenergie). Andererseits existiert ein Gebiet um die *long-bridge*-Position, das von einer Instabilität der korrelierten Adsorbat-Substratbewegung geprägt ist. Hier entstehen durch die Anwesenheit des Adsorbats Substratschwingungen von sehr kleiner, im Extremfall komplexer Anregungsenergie. Ein eher indifferentes Verhalten in Bezug auf die Anwesenheit des Adsorbats ist für die *center*-Position zu beobachten.

Sieht man sich die Moden an, die zu den härtesten bzw. weichsten Schwingungen gehören (Abb. 44 und 45), so zeigt sich, daß die am leichtesten verschiebbaren Substratome der ersten Lage in y -Richtung ($[001]$) auslenkbar sind.



Abb. 44,45: Schwingungsbild der weichsten (rechts) und härtesten (links) adsorbatinduzierten Mode. Adsorptionsplatz zwischen *center*- und *long-bridge*-Position.

Als schwer beweglich erweisen sich die Atome in der zweiten Lage des Kristalls. Vergleicht man dazu die Moden der sauberen Oberfläche (Abb. 46 und 47), so besitzen dort die Schwingungen mit der größten bzw. kleinsten Anregungsenergie eine völlig andere korrelierte Bewegung der Substratome.

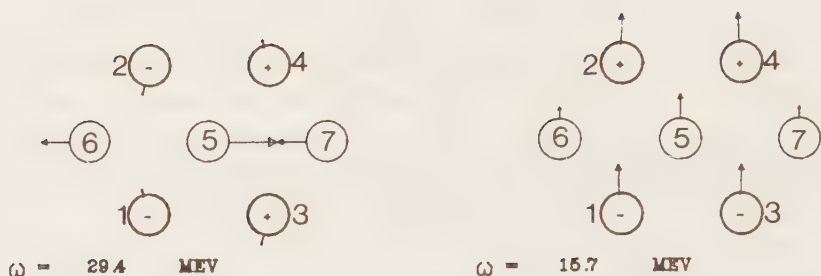


Abb. 46,47: Schwingungsbild der härtesten (links) und weichsten (rechts) Mode der sauberen Oberfläche.

Singularitäten in den Substratatomauslenkungen. Bedingt durch die Reaktion der Normalmoden auf die Anwesenheit des Adsorbats existieren in der Oberflächenzelle – was die korrelierte Bewegung der Substratome betrifft – sowohl stabilisierende als auch Instabilitäten verursachende Positionen für das Adsorbat. Abbildung 48 zeigt eine dieser instabilen, lateralen Positionen des Adsorbats. Sie liegt seitlich 1.5 a.u vom Zentrum der Zelle in $[1\bar{1}0]$ verschoben. Gezeigt ist der Gradient nach der Auslenkung eines Oberflächenatoms in $[001]$, die Auslenkung des Atoms in $[001]$ und die Phononbildenergie in Abhängigkeit von der Entfernung zur Oberfläche (geometrische Oberfläche der unverzerrten Zelle). In diesem Bild liegt eine Zone der Instabilität. Deutlich ist zu sehen, daß der Gradient nach der Auslenkung des Atoms nicht die entscheidende Rolle spielt. Obwohl dieser Gradient einen sehr glatten Verlauf zeigt, ergibt sich eine Singularität in der Auslenkung des angekoppelten Atoms und ein zugehöriges, sprunghaftes Ansteigen der Phononbildenergie. Die Ursache der Singularität ist in der gegen Null tendierenden Frequenz der Mode zu suchen, die an die $[001]$ –Bewegung der Oberflächenatome ankoppelt (Abb. 44). Warum gerade diese Mode weich wird, wird im nächsten Abschnitt (V.3.c) untersucht werden.

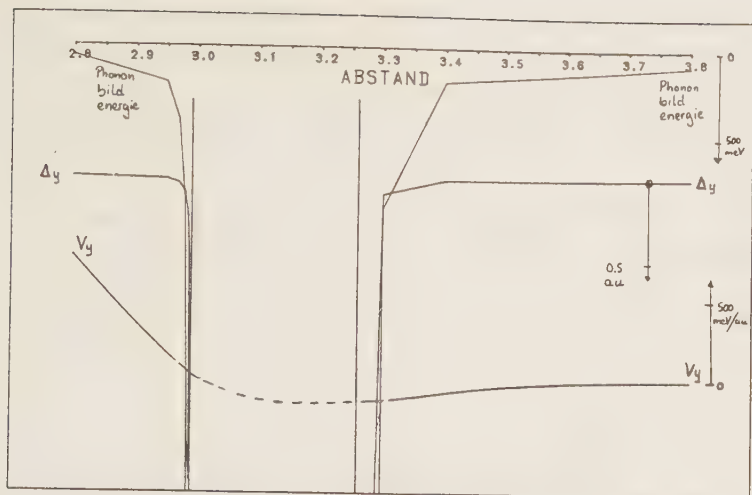


Abb. 48: Adsorbatinduzierte Instabilität der Oberfläche. Erläuterungen siehe Text.

Phononadiabatisches Potential. Die Abbildungen 49 und 50 zeigen einen Vergleich der Werte des statischen Potentials aus den Hartree - Fock - Rechnungen und dem phononadiabatischen Potential. Gezeigt sind die *center*-Position und eine Position, die um 3 a.u. in [001] und 1 a.u. in [1 $\bar{1}$ 0] gegenüber der *center*-Position verschoben liegt. Deutlich ist in der Abbildung der *center*-Position die Absenkung des Potentials (höchste Absenkung 1.3 eV!) gegenüber der statischen Kurve zu sehen.

Ein Widerstreit zwischen Gradient nach den Auslenkungen der Substratatom und den Termen der quadratischen Kopplung ist in der zweiten gezeichneten Position zu erkennen. Zuerst wird das Potential durch die aus den Auslenkungen resultierende Phononbildenergie abgesenkt, wobei die Auslenkungen durch die Terme der linearen Kopplung verursacht werden. Dann (ca. 2 a.u. vor der Oberfläche) gewinnen die Terme der quadratischen Kopplung auf dem Weg über die härter werdenden Moden die Oberhand: Die Auslenkungen - und die Phononbildenergie - gehen durch die stärker werdenden Rückstellkräfte zurück. Einen weiteren Schnitt durch das statische und phononadiabatische Potential zeigt

die Abb. 51. Hier ist der Schnitt, ausgehend von der *short-bridge*- über die *center*- wieder bis zur *short-bridge*- Position, gelegt. Aufgetragen sind die jeweiligen Minima der Potentialwerte bezogen auf die zur Oberfläche senkrechte Richtung.

Deutlich ist die Absenkung des Potentials und die geringere Korrugation in [001] zu erkennen.

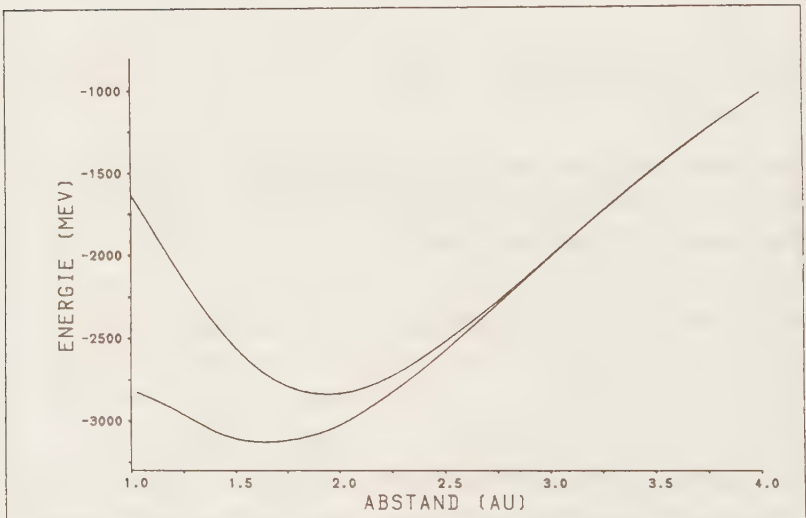


Abb. 49: Vergleich des phononadiabatischen und des statischen Potentials, *center*- Position.

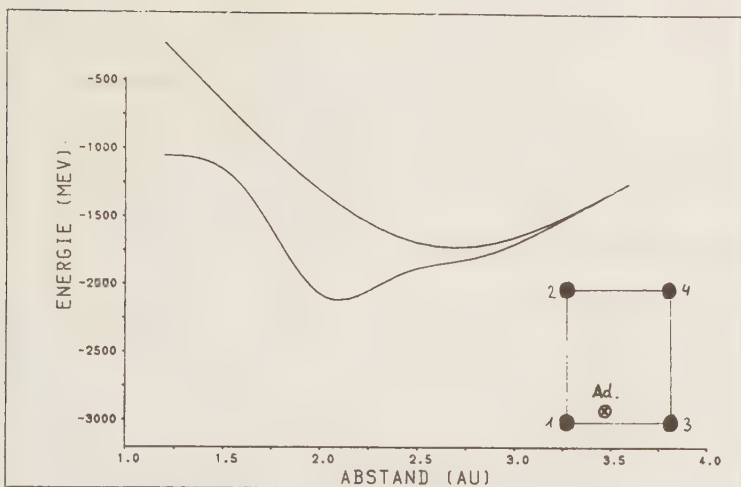


Abb. 50: Vergleich des statischen und des phononadiabatischen Potentials, Position Adsorbat in Zeichnung angedeutet.

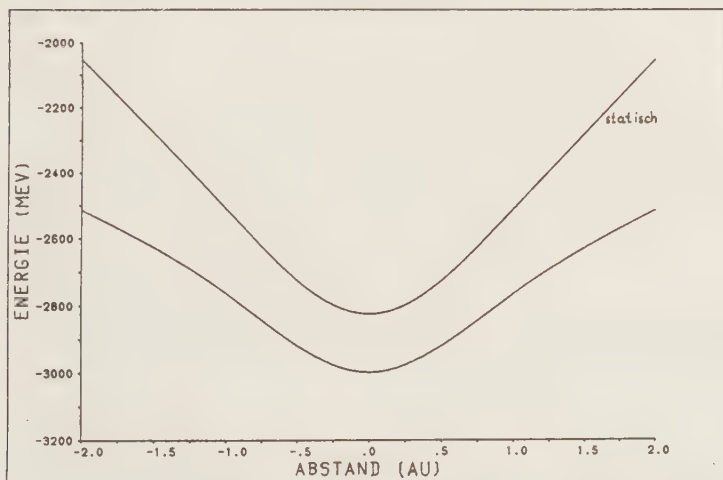


Abb. 51: Verminderung der Korrugation im Vergleich des phononadiabatischen zum statischen Potential. Schnitt in [001]-Richtung durch Zentrum der Oberflächenzelle.

Verschiebungen der Substratome. Wegen des bereits diskutierten singulären Charakters der Verschiebungen der Substratome an einigen lateralen Positionen gibt es keine sinnvoll angebbaren maximalen oder minimalen Auslenkungen der Oberflächenatome. Es wird deshalb auf eine Angabe völlig verzichtet. Für physikalisch interpretierbare Werte dieser Verschiebungen verweise ich auf die vollständige selbstkonsistente Rechnung in Abschnitt V.3.c.

Diskussion der Ergebnisse. Wie erwartet resultieren aus der Relaxation des Substrats starke Korrekturen der statischen Potentialwerte. Das Minimum des Potentials liegt näher am Metall, die Korrugation ist vermindert. Interessant ist jedoch vor allem die Rolle der Terme der quadratischen Kopplung. Sie erleichtern oder erschweren durch die Veränderung der Rückstellkräfte die Auslenkung der Substratome und rufen neue Schwingungsbilder der Oberfläche hervor. So ist die neuentstandene, weiche Mode aus Abb. 44 gerade so beschaffen, daß sie an einer Umstrukturierung der Oberfläche zum *row-pairing*-Typ wesentlichen Anteil nähme. Besitzen die vom Adsorbat ausgeübten Kräfte die Symmetrie dieser Mode und unterstützt die Position des Adsorbats das Entstehen dieser Mode, so wird sich eine Umlagerung der beteiligten Substratome vollziehen.

Die aus Experimenten [92] bekannte (2×1) -Überstruktur des Wasserstoffs bei hoher Bedeckung andererseits fordert Positionen des Wasserstoffs in Zonen nahe der *short-bridge*-Position, die die Bildung harter Moden begünstigt (Abb. 43). Die Theorie sagt in diesem Fall große Rückstellkräfte voraus, die die beteiligten Ni-Atome an ihre alten Gleichgewichtslagen binden; die Auslenkungen der Substratome sollten relativ klein sein. Wie im Experiment beobachtet wird, findet tatsächlich keine meßbare Auslenkung der Substratome statt.

Natürlich ist mit einer phononadiabatischen Studie eine wasserstoffinduzierte Rekonstruktion nicht erklärbar. Es erscheint jedoch ausgehend von den Resultaten dieser Voruntersuchungen plausibel, daß an den durch das Adsorbat verursachten oder aufgehobenen Rekonstruktionen die adsorbatmodifizierten Normalmoden des Substrats wesentlichen Anteil nehmen.

V.3.c) Die vollständige selbstkonsistente Rechnung

Allgemeine Übersicht. Zuerst zur Reihenfolge der Darstellung. Der erste Teil dieses Abschnitts ist der Behandlung des Grundzustands aus der selbstkonsistenten Rechnung gewidmet. Hier werden alle Elemente wie Bilder der Adsorbatwellenfunktion, induzierte Strukturen der spektralen Verteilung für die Normalmoden, Schwingungsbilder der Moden, Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratatome etc. vorgestellt. Es folgt die Behandlung der angeregten Zustände. Anregungsenergien für Übergänge zwischen verschiedenen Zuständen werden im dritten Teil gezeigt. Durch unterschiedliche Masse des Adsorbats hervorgerufene Änderungen bei sonst als gleich vorausgesetzter elektronischer Wechselwirkung (Isotopieeffekt) werden anschließend präsentiert.

Für die Bilder der Wellenfunktion gelten die gleichen allgemeinen Bemerkungen wie bei den Bildern aus der selbstkonsistenten Rechnung im He/Cu(110) - System. Ich verweise für diese Erläuterungen auf Kap.V.2.c.

Der Grundzustand des Operators der Oberflächenzelle für H/Ni(110)

Wellenfunktionen. Abbildung 52 zeigt ein Höhenlinienbild für den selbstkonsistent errechneten Grundzustand. Für die Lage der Schnitte in der Oberflächenzelle ist zu beachten, daß der Ausschnitt der Zeichnungen aus technischen Gründen nicht mit der Ausdehnung der Oberflächenzelle übereinstimmt.

Symmetriebrechung. Es ist der Zeichnung zu entnehmen, daß der Schwerpunkt der Wellenfunktion des Adsorbats außerhalb des Zentrums der Oberflächenzelle liegt. Damit ist eine spontane Brechung der Symmetrie entstanden, die bei der Studie der formalen selbstkonsistenten Lösung in Kap.IV.2.d bereits vorhergesagt und diskutiert wurde. Interessant ist dazu ist der Vergleich zwischen dem Grundzustand des statischen Potentials in Abb. 53 und dem Grundzustand der dynamischen Rechnung in Abb. 52.

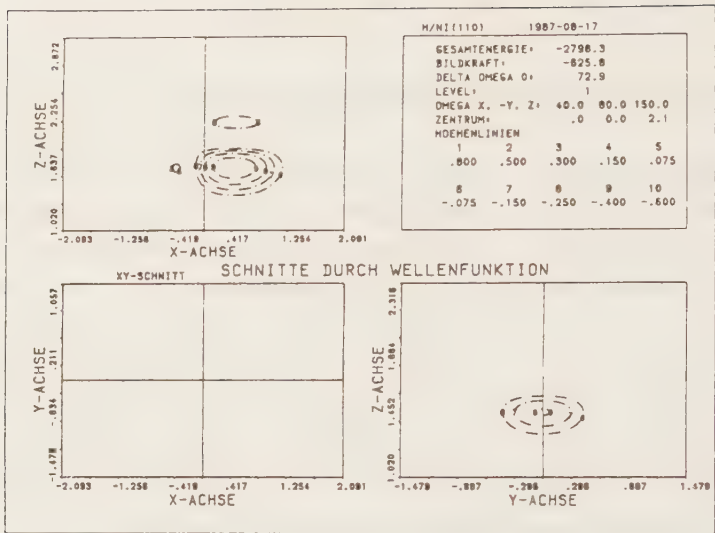


Abb. 52: Wellenfunktion des selbstkonsistent errechneten Grundzustands H auf Ni(110) mit deutlich sichtbarer Symmetriebrechung.

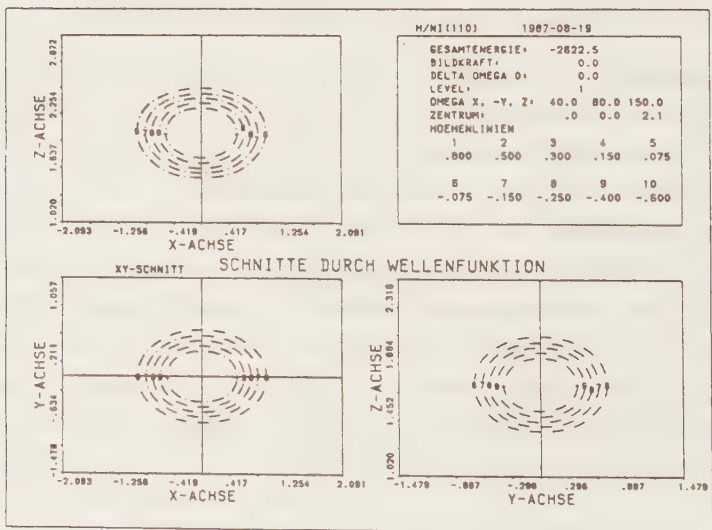


Abb. 53: Symmetrischer Grundzustand des statischen Potentials.

Wie ebenfalls bereits in Kap.IV.2.d erwähnt, besitzt das statische Potential noch die Symmetrie der Zelle und erlaubt somit nur die Ausbildung von Wellenfunktionen derselben Symmetrie; für Details in diesem Zusammenhang verweise ich auf Kap.IV.2.d. Die resultierende Wellenfunktion ist demzufolge im Minimum des statischen Potentials (an der *center*-Position) zentriert. Vergleicht man die Grundzustände mit und ohne Relaxation des Substrats, so liegt der Zustand mit beweglichem Substrat bei 2725 meV Adsorptionsenergie um 102 meV niedriger als der Grundzustand im statischen Fall mit 2623 meV Adsorptionsenergie (Energie im statischen Potential plus Phononbildenergie betragen 2798 meV, die Verschiebung der Nullpunktsenergie der Normalmoden beläuft sich auf 73 meV, die daraus resultierende Adsorptionsenergie ergibt sich zu 2725 meV).

Phononbildenergie. Das seitliche Ausbrechen des Zentrums der Wellenfunktion um etwa 0.4 Bohr in $[1\bar{1}0]$ hätte bei Betrachtung des statischen Potentials allein eine Erhöhung des Erwartungswertes der Energie zur Folge; die Verminderung des Abstands Substrat/Zentrum der Wellenfunktion gegenüber dem statischen Fall um ca. 0.2 Bohr führte zum gleichen Effekt, da die Wellenfunktion aus dem Minimum in den repulsiven Teil des statischen Potentials wandert.

Wenn durch diese Verschiebung des Zentrums dennoch Energie gewonnen wird, liegt das am Energiebeitrag, der von Adsorbat und Substrat gemeinsam aus der Relaxation der Substratome – der Phononbildenergie – gezogen wird. Diese Phononbildenergie beträgt für den Grundzustand 626 meV, ein Anteil, der immerhin mehr als 20% der gesamten Bindungsenergie bildet.

Verschiebung der Nullpunktsenergie der Substratome. Die direkte Auswirkung der quadratischen Kopplung Adsorbat/Substratomauslenkungen erbringt eine Energieerhöhung von 73 meV durch die Verschiebung der Nullpunktsenergien der Normalmoden. Wie die spektrale Verteilung der Normalmoden durch die Wechselwirkung mit dem Substrat geändert wird, zeigt die Abb. 54 (vgl. dazu die spektrale Verteilung für die reine Oberfläche, Abb. 11).

Spektrale Verteilung der Normalmoden des Substrats. Sie ist gegenüber der reinen Oberfläche stark verbreitert; neben hohen Frequenzen von ca. 56 meV Anregungsenergie sind auch sehr weiche Schwingungen entstanden, an denen Atome der

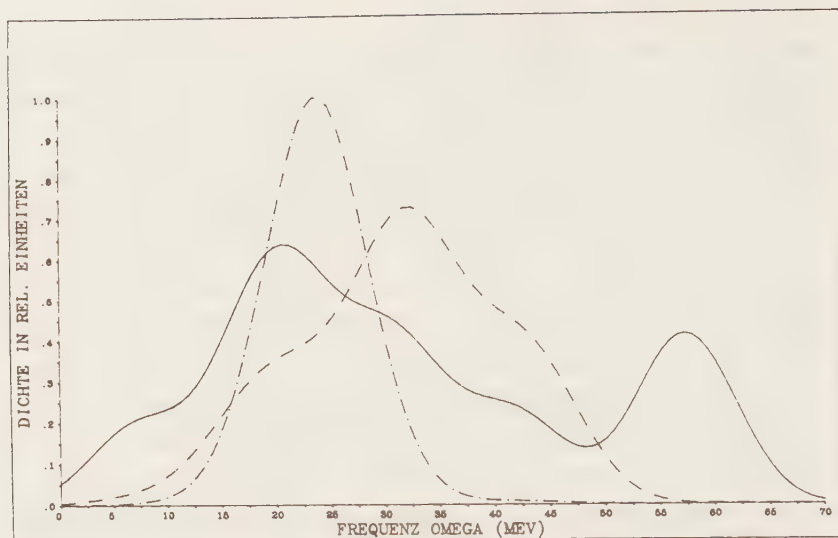


Abb. 54: Adsorbatinduzierte spektrale Verteilung der Normalmoden für den Grundzustand H/Ni(110). Durchgezogene Linien 2.-Schichtatome, gestrichelt: 1. Lage parallel, strichpunktirt 1. Lage senkrecht Oberfläche.

zweiten Kristallage beteiligt sind. An diesen weichen Moden (siehe Abb. 55) haben auch Atome der ersten Lage Anteil, was sich an den Kurven für die spektrale Verteilung in der zur Oberfläche parallelen Schwingung von Atomen der ersten Lage ebenfalls ablesen läßt. Die Verschiebung hin zu hohen Frequenzen ist für diese Schwingungen nicht so ausgeprägt, hat aber ein sehr breites Maximum bei 33 meV. Überraschenderweise werden die Schwingungen der Atome der ersten Lage senkrecht zur Oberfläche kaum von der Kopplung an das Adsorbat beeinflusst.

Schwingungsbilder für harte und weiche Moden. Die Abbildungen 55 und 56 zeigen Momentaufnahmen für die korrelierte Bewegung der Substratome. Die weichste Mode umfaßt im wesentlichen die gemeinsame Schwingung der Substratome 1, 2 und 6 (vgl. Abb. 10). Die Atome 1 und 2 bewegen sich bei der gezeichneten Phasenlage in [001] auseinander und verbreitern damit den Graben in [1 $\bar{1}$ 0] auf der Ni(110)-Oberfläche. Gleichzeitig verschiebt sich das

Atom 6 aus der zweiten Schicht in [1T0] auf das Wasserstoffatom zu. Alle drei genannten Atome bewegen sich in dieser Phase der Schwingung zusätzlich aus dem Kristall heraus.

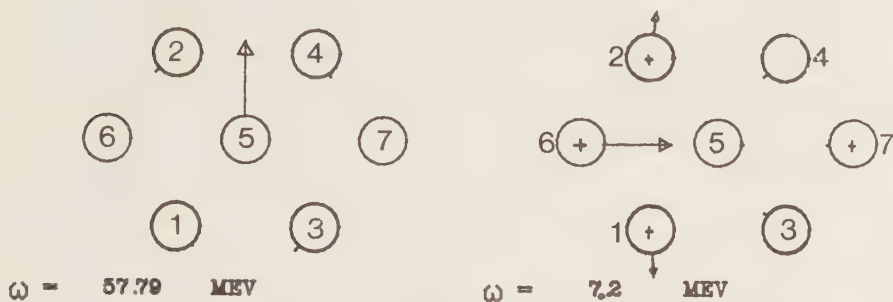


Abb. 55,56: Harte und weiche adsorbatinduzierte Moden im Grundzustand H/Ni(110).

Die härteste Schwingung überhaupt betrifft nur das Zentralatom (Atom 5) in der zweiten Schicht. Es schwingt, durch die Wechselwirkung des Substrats mit dem Adsorbat, fast völlig unabhängig von dem restlichen Kristall mit hoher Frequenz in [001].

Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratotope. Die Abbildungen 57 und 58 zeigen die adsorbatinduzierten Verschiebungen der Substratotope und die Position des Zentrums der Wellenfunktion des Wasserstoffs in schematischer Darstellung als Aufsicht und Seitenansicht. Setzt man die Oberflächenzelle periodisch in x- und y-Richtung fort und überlagert dabei die Auslenkungen von aufeinanderfallenden Atomen aus verschiedenen Zellen, so ergibt die Vergrößerung der Abstände der Ni-Reihen in [001], die durch die Substratotope 1 und 2 eingeleitet wird, ein *row-pairing*, wie es bei H/Ni(110) beobachtet wird (Atome 3 und 4 entsprechen in der Ausgangszelle den Atomen 1 und 2 der nächsten Zelle in x-Richtung). Die zweite Lage bekommt durch die z-Verschiebungen ein wellenartiges (*layer-buckling*) Verhalten.

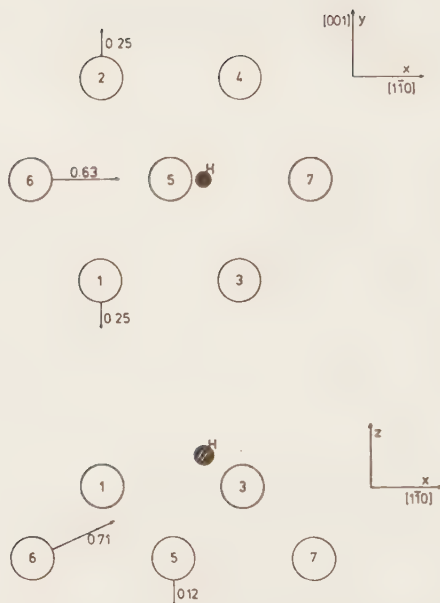


Abb. 57,58: Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratome in Aufsicht (oben) und Seitenansicht (unten). Angaben in Bohr.

Auf den ersten Blick fällt ein unerwartetes Verhalten des Substrats ins Auge: Nahe am Adsorbat sitzende Substratome behalten ihre angestammten Gleichgewichtslagen fast unverändert bei, während entfernter liegende Atome durch das Wasserstoffatom eine starke Auslenkung erfahren. Dieses Verhalten findet seine Erklärung in der Analyse der an das Adsorbat ankoppelnden Moden des Substrats.

Diskussion der Ergebnisse für den Grundzustand

Um den Ursachen für die zunächst unerwarteten Verschiebungen auf den Grund zu gehen, sind zweierlei Dinge zu untersuchen. Erstens sind die Kräfte zu prüfen, denen die Substratome ausgesetzt sind. Der zweite Punkt betrifft die Bereitschaft der Substratome, den Kräften auszuweichen.

Auslenkungen und Kräfte. Auf die in [001] ausgelenkten Substratatome 1 und 2 wirken Kräfte von 240 meV/Bohr in Richtung der Auslenkung; die Kräfte, die auf die fast unausgelenkten Substratatome 3 und 4 in der gleichen Richtung wirken, besitzen jedoch eine Stärke von 740 meV/Bohr. Atom 5 unterliegt gar einer Kraft von 1050 meV/Bohr, die es in den Kristall drückt und der es um 0.12 Bohr ausweicht. Das um 0.33 Bohr erheblich stärker angehobene Substratom 6 unterliegt andererseits nur der vergleichsweise kleinen Kraft von 175 meV/Bohr und für die Auslenkung dieses Atoms in [1T0] von 0.63 Bohr auf das Wasserstoffatom zu genügt sogar die kleine Anziehung von 87 meV/Bohr. Vollends bricht das Bild von den Kräften einzeln gehorchenden Substratatomen zusammen, wenn man bedenkt, daß einzelne Atome sogar entgegen den auf sie wirkenden Kräften ausgelenkt werden (Atom 7 wird gegen eine Kraft von 135 meV/Bohr, die es in den Kristall drücken will, um 0.04 Bohr angehoben).

Die Erscheinungen werden durchsichtiger, wenn man sich vor Augen hält, daß die vom Adsorbat ausgeübten Kräfte nicht auf isolierte Atome, sondern auf korreliert in Normalmoden schwingende Substratatome wirken.

Symmetriebeziehungen zwischen Kräften und Moden. Hier mag folgendes sehr simple Bild von Nutzen sein: Eine Wippe stellt eine korrelierte Bewegung dar, bei der sich die beiden Seiten nur gegensätzlich bewegen können. Wirken auf die Enden der Wippe auch noch so große, gleichgerichtete Kräfte, so kann dennoch eine korrelierte Bewegung, bei der sich die Enden der Wippe in Richtung der Kräfte bewegen, nicht angeregt werden; die Symmetrie der Kraft ist nicht mit der der Mode vereinbar. Andererseits genügt eine sehr kleine, in gegensätzlichen Richtungen auf die Enden einwirkende Kraft, um eine Bewegung auszulösen.

Die gleichen Mechanismen wirken in der korreliert schwingenden Oberflächenzelle; die Möglichkeiten einer Kraft nachzugeben werden durch die Schwingungsformen der Moden wiedergegeben (bis auf einen Phasenfaktor). So ist die Symmetrie der mit 7.2 meV Anregungsenergie weichsten Mode (Abb. 55) mit den Kräften gut vereinbar. Sie weicht als Ganzes dem auf sie einwirkenden Zwang aus und erzeugt dadurch die größten Anteile der Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Substratatome. Die sehr hohe Kraft von 1050 meV/Bohr auf das Zentralatom 5

lenkt eine Mode aus, deren höchster Beitrag in der z -Bewegung eben dieses Atoms besteht (Abb. 59). Diese Mode ist mit 29.3 meV bereits wesentlich härter. Die in der energetischen Reihenfolge der Anregungsenergien mit 23.7 meV an siebter Stelle liegende Mode (Abb. 60) ist ebenfalls mit der Symmetrie der auf sie einwirkenden Kräfte verträglich und gleicht durch ihren Beitrag die z -Verschiebung der Oberflächenatome 1 und 2 sowie deren leichte, seitliche Verschiebung in $[1\bar{1}0]$ aus Mode 1 aus; die resultierende Auslenkung dieser zwei Atome liegt fast nur noch in $[001]$. Die Bewegung von einzelnen Substratomen entgegen der auf sie wirkenden Kräfte findet so ebenfalls ihre Erklärung.

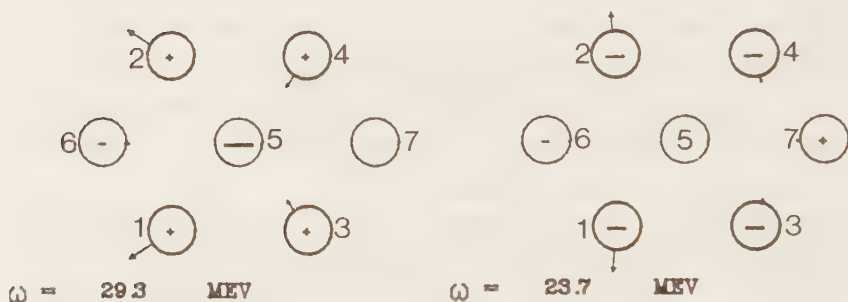


Abb. 59,60: Weitere stark an der Verschiebung der Substratome beteiligte Moden.

Die Abhängigkeit der Auslenkung von der Frequenz der Moden. Steuert die Verträglichkeit von Schwingungsbild der Mode und Symmetrieeigenschaften der von Adsorbat auf das Substrat ausgeübten Kräfte die Auslenkbarkeit einer korrelierten Substratschwingung allgemein, so bestimmt die Anregungsenergie dieser Mode den Widerstand, den sie einem auf sie ausgeübten Zwang entgegensetzt. Ist die weichste Mode anregbar, so wird sie wegen ihrer kleinen Rückstellkraft stark verschoben werden und dem Bild der Verschiebung der Gleichgewichtslagen der Substratome ihre Eigenschaften aufprägen.

Erklärbarkeit der ausgeübten Kräfte und induzierten Substratschwingungen. In unserer Modellierung besitzen die Kräfte Vielteilchencharakter. Das Konzept von additiven Zweiteilchenkräften führt, wie bereits in dieser Untersuchung in Kap.V.2.b gezeigt, zu ernstzunehmenden Problemen. Es mag jedoch dazu dienlich sein, ein Gefühl dafür zu entwickeln, wie die vorliegende Verteilung von Kräften und Normalmoden durch die Kopplung an das Adsorbat entstanden ist.

Setzt man zum Aufbau des Potentials zwischen Adsorbat und Substratomen additive Zweiteilchenmorsepotentiale ein, deren Minima 5 Bohr von den Substratomen entfernt sind (eine Wahl, die im Rahmen der Anpassung durch additive Zweiteilchenmorsepotentiale in Kap.V.2.b liegt), so sitzt das entferntere Substratom 6, das angezogen wird, tatsächlich im Potentialast mit zugehörigem attraktiven Gradienten. Die näher liegenden Substratome befinden sich andererseits im Repulsion verursachenden, ansteigenden Teil des Morsepotentials.

Die Verteilung der Kräfte auf die Substratome wird durch dieses einfache Modell bereits qualitativ richtig wiedergegeben. Betrachtet man andererseits die zweiten Ableitungen dieser Potentiale, so sind deren (Diagonal -) Beiträge zur dynamischen Matrix des Substrats für weiter entfernt liegende Atome negativ, also energieabsenkend, für nahe gelegene Substratome positiv und damit energieerhöhend (in Bezug auf die Frequenzen der Normalmoden). Damit ist auch klar, warum weiter entfernt liegende Substratome leichter auszulenkbar sind: Das Adsorbat ist verantwortlich dafür, daß sie an weichen Moden beteiligt sind.

Vergleicht man die tatsächlich vorliegenden Erwartungswerte der quadratischen Kopplung an das Adsorbat, so findet man dieses qualitative Bild in den Diagonalelementen für die zweite Ableitung nach [001] der Atom 1 und 2 bestätigt; stark negative Anteile sorgen für ein Absinken der Anregungsenergie der Moden, an denen diese Atome beteiligt sind. Jedoch ist das Schwingungsbild der Mode (Abb. 55) - so wie der Betrag des Absinkens der Anregungsenergie - nicht aus den additiven Zweiteilchenpotentialen herleitbar. Die korrelierte x- und z-Bewegung von Atom 6 mit den y-Bewegungen der Atome 1 und 2 entsteht durch große Nichtdiagonalelemente ($1y - 6x$, $2y - 6x$, $1y - 6z$, $2y - 6z$), die durch das Adsorbat in die dynamische Matrix eingebracht werden. Zweiteilchenpotentiale

können Kopplungen dieser Art nicht verursachen (vgl. Gl.(V.2.22)), ein Indiz für den starken Vielteilchencharakter des Potentials.

Die angeregten Zustände

Die nächsten Abbildungen zeigen eine Auswahl angeregter Zustände des H/Ni(110)-Systems als Ergebnisse der selbstkonsistenten Rechnung. Für die Erläuterungen der Schnitte durch die Wellenfunktionen verweise ich auf Kap.V.2.c. Der erste Zustand folgt mit seiner Anregung in x -Richtung den schwach korrigierten Gräben in $[1\bar{1}0]$ auf der (110)-Oberfläche. Die Verschiebung des Zentrums der Wellenfunktion gegenüber der Mitte der Oberflächenzelle ist noch vorhanden, wenn auch mit ca. 0.24 Bohr nicht mehr so stark ausgeprägt wie beim Grundzustand; die beim Grundzustand zu beobachtende Annäherung an das Substrat ist hier beinahe aufgehoben. Ebenfalls vermindert (auf 242 meV) hat sich der durch die Relaxation des Substrats gewonnene Energiebetrag. Ein Ausgleich für diese Verminderung fließt dem Zustand durch die bessere Zentrierung der Wellenfunktion ins Minimum des statischen Potentials zu, so daß die Adsorptionsenergie mit 2703 meV relativ nahe an der des Grundzustands liegt.

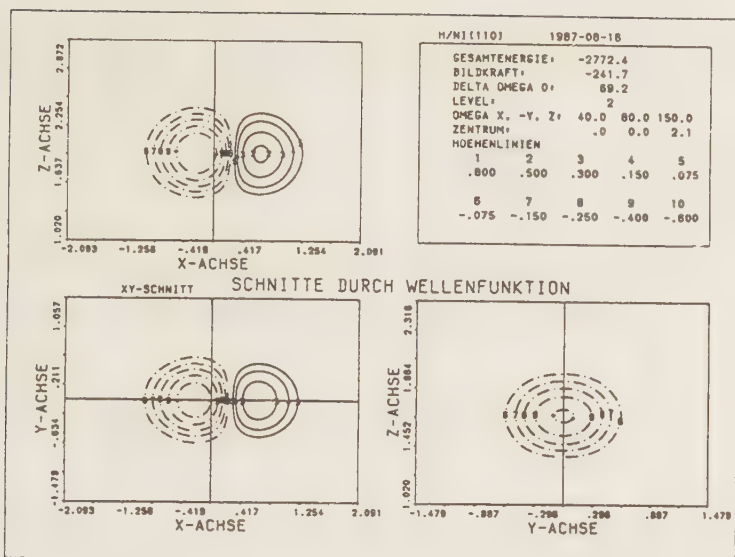
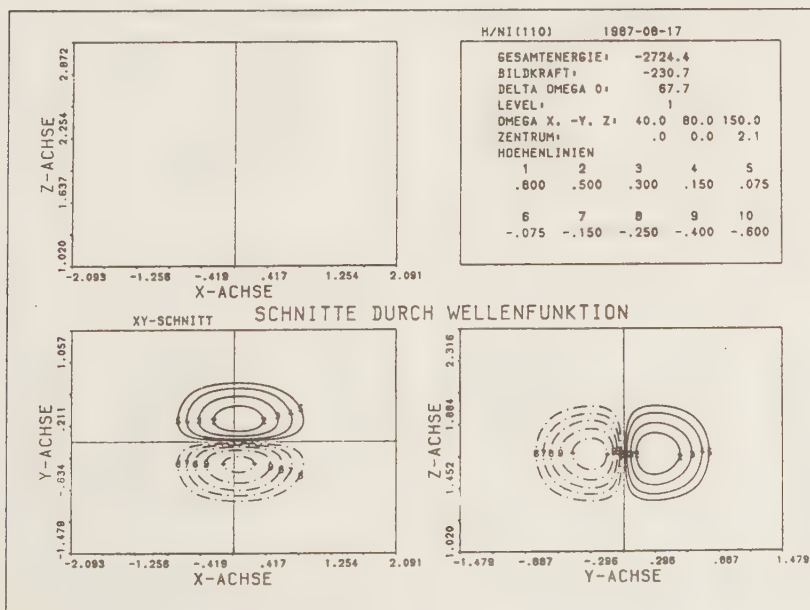


Abb. 61,62: $|x_1\rangle$ (oben) und $|y_1\rangle$ (unten) Wellenfunktionen der SCF-Rechnung für H auf Ni(110).



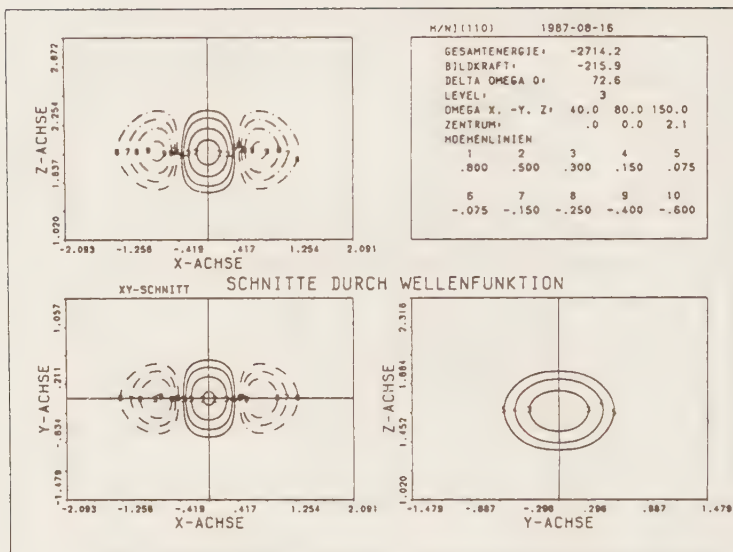
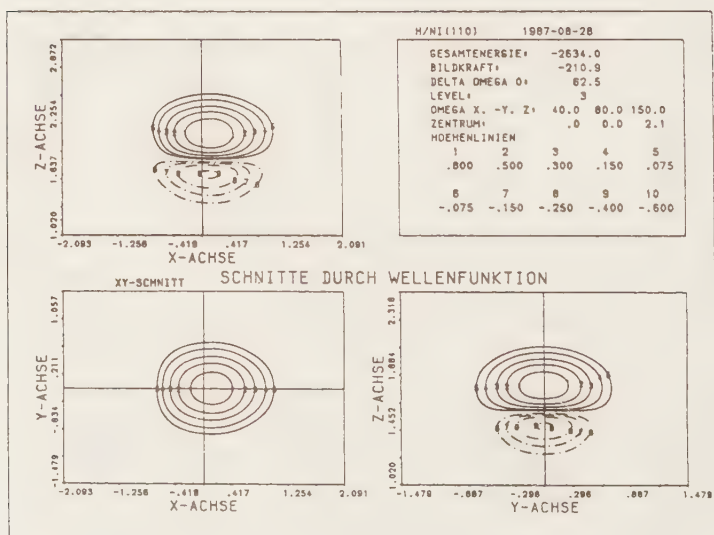


Abb. 63,64: $|x_2\rangle$ (oben) und $|z_1\rangle$ (unten) Wellenfunktionen der SCF-Rechnung für H auf Ni(110).



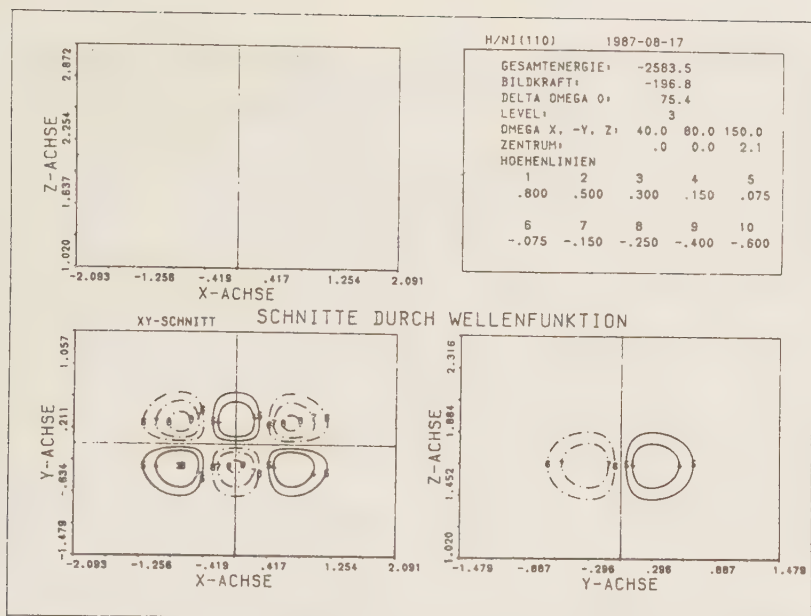
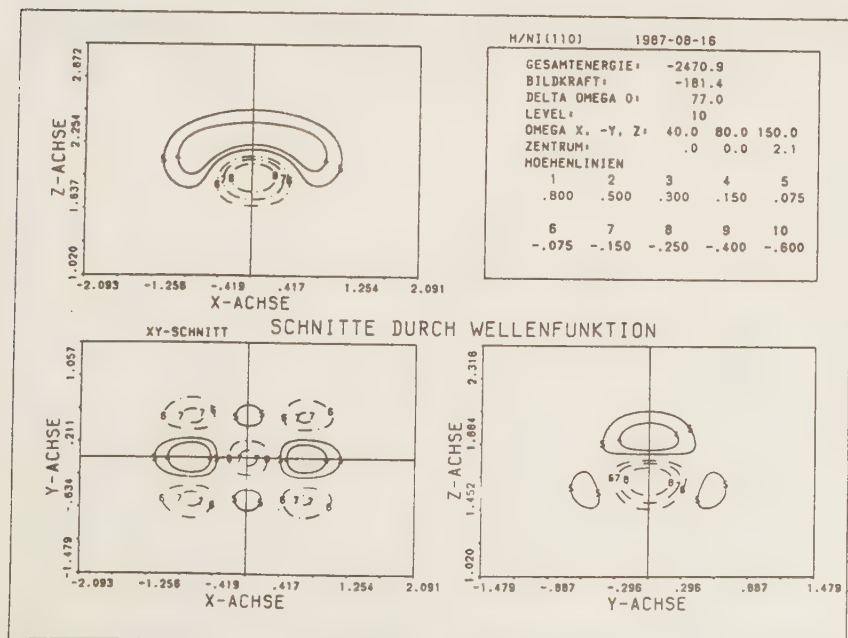


Abb. 65,66: $|x_2y_1\rangle$ (oben) und $|x_2y_2z_1\rangle$ (unten) Wellenfunktionen der SCF-Rechnung für H auf Ni(110).



Man kann auf den Bildern die Tendenz des Schwerpunkts der Wellenfunktion erkennen, sich mit höherer Anregung ins Zentrum (lateral) der Oberflächenzelle zu verlagern. In [001] konnte selbst bei einer stark vergrößerten Basis und Hilfestellungen beim Iterationsprozeß, die eine Symmetriebrechung in dieser Richtung unterstützen, keine Neigung des Wasserstoffatoms gefunden werden, sich aus dem Zentrum in Richtung *short-bridge*-Position zu verlagern. Einer der Gründe mag die hohe Korrugation des Potentials in dieser Richtung sein, die die Adsorptionsplätze dort schnell energetisch ungünstig werden läßt. Da die in Kap.V.3.b erwähnte Neigung in *short-bridge*-Position harte Moden zu erzeugen einen großen Energiegewinn durch Relaxation des Substrats ausschließt, kann eine Symmetriebrechung in [001] als unwahrscheinlich eingestuft werden.

Die Wellenfunktionen werden mit größerer Anregung diffuser, wodurch die Erwartungswerte der Kräfte auf die Substratatom gegenüber denen im Grundzustand verkleinert werden. Damit wird der Einfluß des statischen Potentials in H_{scf} immer dominierender und bestimmt die Position des Zentrums der Wellenfunktion. Laterale Zentrierung in der Oberflächenzelle und Wandern in Richtung Vakuum, um dem am Metall ansteigenden statischen Potential auszuweichen, ist die Folge.

Die Werte für Adsorptionsenergie, Verschiebung der Nullpunktsenergie der Normalmoden und Phononbildenergie sind in der Tabelle 9 aufgetragen.

Tabelle 9: Adsorptionsenergien E_{Ad} , Phononbildenergie Ph.b. und Verschiebung der Nullpunktenergien δ_{ω} der Normalmoden

Zustand	E_{Ad} [meV]	Ph.b. [meV]	δ_{ω} [meV]
1 (Abb. 52) $ 0\rangle$	2725.4	625.8	72.9
2 (Abb. 61) $ x1\rangle$	2703.2	241.7	69.2
3 (Abb. 62) $ y1\rangle$	2656.7	230.7	67.7
4 (Abb. 63) $ x2\rangle$	2641.6	215.9	72.6
5 (Abb. 64) $ z1\rangle$	2571.5	210.9	62.5
6 (Abb. 65) $ x2y1\rangle$	2507.9	196.8	75.4
7 (Abb. 66) $ x2y2z1\rangle$	2393.9	181.4	77.0

Die Verschiebungen der Gleichgewichtslagen ausgewählter Substratome sind in Tabelle 10 für die in den Abb. 52 und Abb. 61 – 66 gezeigten Zustände aufgetragen.

Tabelle 10: Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratome in Bohr (Nummern der Atome vgl. Abb. 10, Numerierung der Zustände wie in Tabelle 9)

Nr	2y	2z	4y	4z	6x	6z	5z
1	0.26	0.00	0.07	0.06	0.63	- 0.33	0.12
2	0.07	0.04	0.04	0.06	0.03	- 0.06	0.11
3	0.06	0.05	0.04	0.05	0.02	- 0.06	0.11
4	0.05	0.05	0.05	0.05	0.00	- 0.01	0.12
5	0.05	0.05	0.04	0.05	0.00	- 0.05	0.09
6	0.04	0.05	0.04	0.05	0.01	0.00	0.11
7	0.03	0.03	0.03	0.04	0.01	- 0.05	0.10

Man sieht, daß das Bild für höhere Anregungen symmetrischer wird. Es bleibt (Substratatom 5!) eine Vergrößerung des Schichtabstands zwischen erster und zweiter Schicht von ca. 0.12 Bohr, was einer adsorbatinduzierten Verringerung der Relaxation von ursprünglich 9% auf ca. 5% entspricht.

Übergänge zwischen den verschiedenen Zuständen

In der Abb. 67 oben sind die berechneten Energiedifferenzen zwischen dem Grundzustand und verschiedenen angeregten Zuständen aufgetragen. Zusätzlich sind die Anregungsenergien für den Fall des eingefrorenen Substrats (statischer Fall) im unteren Teil von Abb. 67 aufgetragen. Die experimentell gefundenen Anregungsenergien sind in der Mitte der Abbildung aufgetragen (oben für die rekonstruierte, unten für die unrekonstruierte Oberfläche).

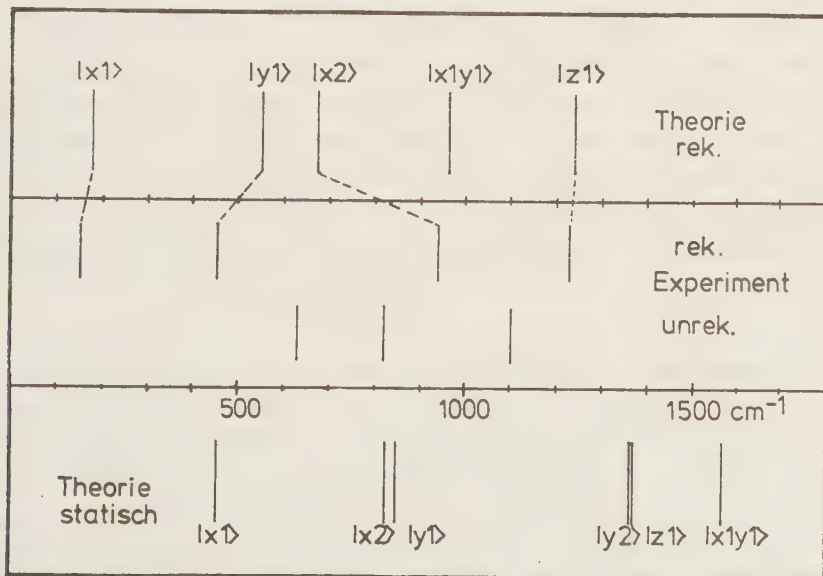


Abb. 67: Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Zuständen des Systems. Oben SCF-Rechnung; Mitte oben Experiment rekonstruierte Oberfläche, Mitte unten Experiment unrekonstruierte Oberfläche; unten statische Rechnung.

Das Matricelement

$$D_{0 \rightarrow j} = |\langle 0 | z | j \rangle|^2 \quad (\text{V.3.7})$$

besitzt nichtverschwindende Werte zwischen Grundzustand und erster bzw. zweiter Anregung in x -Richtung! Der Grund dafür ist in der Verschiebung der Zentren der Wellenfunktionen gegeneinander bei unterschiedlicher Anregung zu suchen; der durch die selbstkonsistenten Lösungen dargestellte Funktionensatz besitzt keine eindeutig definierte Parität mehr. Er erlaubt deshalb bei Funktionen mit gleicher Zahl von Knotenflächen in z -Richtung die Existenz von nichtverschwindenden Matricelementen mit Operatoren ungerader Parität.

Folglich können durch eine Rekonstruktion auch Übergänge dipolaktiv werden können, die man bei einer eingefrorenen Oberfläche als inaktiv gegenüber Dipolstreuung betrachten konnte.

Interessant ist, daß durch die Rekonstruktion der Oberfläche die Anregungsenergien verringert werden. Der Anteil der Bildenergie an der Adsorptionsenergie ist im Grundzustand viel höher als bei angeregten Zuständen, das Zentrum der Wellenfunktion sitzt jedoch an einer ungünstigeren Stelle im statischen Potential; für die höheren Anregungen findet man kleinere Bildenergieanteile und günstigere Adsorptionsplätze im statischen Potential. Beide Effekte führen zu der Verkleinerung der Energiedifferenz zwischen Grundzustand und angeregten Zuständen.

Der Isotopieeffekt; Verhalten des Systems bei unterschiedlicher Adsorbatmasse

Es darf an dieser Stelle vorausgeschickt werden, daß sich die elektronische Wechselwirkung und damit alle Potentialoperatoren im System beim Wechsel von H-Adsorption auf D-Adsorption (Deuterium, Masse 2 amu) nicht ändern.

Der Isotopieeffekt verlangt bei einer Massenänderung um einen Faktor k bei sonst gleichbleibenden Verhältnissen eine Änderung der Frequenz (Anregungsenergie) um $\sqrt{k}$. Exakt diese Frequenzänderung ergibt sich für harmonische Oszillatoren; bei Potentialen, die in der Umgebung des Minimums gut mit einem Oszillatorpotential angenähert werden können, gilt der Isotopieeffekt für die unteren angeregten

Zustände.

Testrechnungen mit dem statischen Potential bestätigten den Isotopieeffekt H/D für das eingefrorene Substrat sehr gut. Für das bewegliche Substrat mit D als Adsorbat wurden die Basisfunktionen neu optimiert, so daß die Energie des Grundzustands minimal wurde. Die Resultate für das bewegliche Substrat sind in Tabelle 11 niedergelegt, wobei die Anregungen von $|0\rangle$ nach $|x1\rangle$ bzw. $|x2\rangle$ (Grabenrichtung) und $|0\rangle$ nach $|z1\rangle$ untersucht wurden.

Tabelle 11: Isotopieeffekt bei H/Ni(110) und D/Ni(110), Energien in [meV]

Zustand	$E_{Ad}(H)$	ω_H	$E_{Ad}(D)$	ω_D	ω_H/ω_D
$ 0\rangle$	2727.5	24.4	2789.2	16.9	1.44
$ x1\rangle$	2703.1		2772.3	71.6	1.20
$ x2\rangle$	2641.6	155.8	2717.6	115.2	1.35
$ z1\rangle$	2571.7		2674.0		

Die Zustände sind bezüglich der Anzahl der Knotenflächen benannt (siehe dazu die Abb. 61 – 66). $E_{Ad}(H)$ bzw. $E_{Ad}(D)$ stehen für die Adsorptionsenergien von H bzw. D und die ω_H bzw. ω_D für die Anregungsenergien zwischen den Zuständen. Die Werte liegen mehr oder weniger in der Gegend des Faktors $\sqrt{2}$, der erwartet wird. Besonders aus dem Rahmen fällt die zweite Anregung in x – (Graben) – Richtung. Führt man sich vor Augen, daß auf dieses System die einfachen Überlegungen mit einem Einteilchenpotential (harmonischer Oszillator) keinesfalls übertragbar sind, so kann die vorgefundene Abweichung gegenüber den aus Einteilchenpotentialen bekannten Frequenzfaktoren ω_H/ω_D nicht verwundern: Die geänderte Wellenfunktion des Deuteriums hat geänderte Erwartungswerte der

Potentialoperatoren zur Folge; die Konsequenzen auf die Lösung des selbst-konsistenten Operators sind nichtlinear und nicht in geschlossener Form darstellbar. Wie bereits gesagt, besteht die größte Diskrepanz zum erwarteten Wert $\sqrt{2}$ bei den gegeneinander stark verschobenen Zuständen $|0\rangle$ und $|x_2\rangle$, ein Effekt, der in dieser Rechnung der unterschiedlichen Relaxation des Substrats zugeschrieben werden darf.

V.3.d) Vergleich mit dem Experiment

Größen, die an dieser Stelle der Rechnung mit experimentellen Daten verglichen werden können, sind:

- Frequenzen der adsorbatinduzierten Phononen des Substrats
- Schwingungsbilder der adsorbatinduzierten Phononen
- adsorbatinduzierte Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratatome
- Adsorptionsplätze für das Wasserstoffatom
- Anregungsenergien zwischen verschiedenen Adsorbat - (bzw. System -)
zuständen

Ein Problem für die Interpretation ist, von der in den Rechnungen benutzten, kleinen Oberflächenzelle auf einen globalen Bedeckungsgrad, beziehungsweise überhaupt auf das Verhalten eines größeren Ausschnitts der Oberfläche, zu schließen. Geht man von der - bei Vernachlässigung direkter Adsorbat - Adsorbatwechselwirkung nicht unvernünftigen - Vorstellung aus, die Ergebnisse einer Oberflächenzelle durch Aneinanderreihen der Zellen zu vervollständigen, so erhält man eine Möglichkeit des Vergleichs mit experimentellen Fakten.

Die experimentell bekannten Adsorptionsphasen bei verschiedenen Bedeckungen [92]. Man beobachtet mehrere Adsorptionsphasen für Wasserstoff auf Ni(110) in Abhängigkeit von Bedeckungsgrad und Temperatur der Oberfläche. Bei sehr kleinen Bedeckungsgraden herrscht über die Struktur der Wasserstoffatome auf der Oberfläche noch keine Einigkeit. Ab Wasserstoffdosen von 0.27 L bildet sich

eine $c(2 \times 4)$ Struktur aus, die bei weiterem Wasserstoffangebot über eine $c(2 \times 6)$ (0.38 L) endlich in eine (2×1) -Struktur bei 0.75 L Wasserstoff übergeht. In allen diesen Strukturen sitzt der Wasserstoff in einer Zickzack-Anordnung in dreifach koordinierten Plätzen entlang der Nickelreihen. Unterschiedlich ist dabei die Anzahl von Nickelreihen, die keine Wasserstoffatome anlagern, und Nickelreihen mit Wasserstoffketten in Zickzack-Anordnung, wobei in der endgültigen (2×1) -Struktur alle Nickelreihen belegt sind. Diese Strukturen sind allerdings nicht die energetisch stabilsten Anordnungen; sie wurden bei 120 K beobachtet. Heizt man die Probe auf 220 K , so findet ein thermisch aktivierter Phasenübergang statt, der bei hohen Bedeckungsgraden zu der auch im Tieftemperaturbereich stabilen (1×2) -H/Ni(110)-Struktur führt, bei kleinen Bedeckungsgraden die sogenannte *streaky*-Phase erzeugt. Dieser Name rührt von der Beobachtung im LEED-Bild her, daß in einer Richtung plötzlich keine fest umrissenen Punkte, sondern Streifen sichtbar werden. Man interpretiert diese Streifen als Verlust der Periodizität im reziproken Raum des LEED-Bilds, also in einer Richtung ($[001]$) auf dem Kristall.

In unseren Rechnungen ergibt sich bei der Fortsetzung der Oberflächenzellen entlang der gesamten Oberfläche ein Bild ähnlich der energetisch stabilsten (1×2) -H/Ni(110)-Struktur. Für diese Struktur sollen Experiment und Rechnung verglichen werden.

Die Phononfrequenzen. Ibach stellt in [49] Ergebnisse von HREELS-Messungen am H/Ni(110)-System vor. Er beobachtet in Abhängigkeit vom Bedeckungsgrad die Frequenzen der Phononmoden des Ni-Substrats. Die weichste Mode wird von ihm bei einer Bedeckung von 1 Monolage mit 69 cm^{-1} , also etwa 7.8 meV angegeben. In den hier durchgeführten Rechnungen wird für die weichste Mode eine Frequenz von 7.2 meV vorhergesagt. Ibach beobachtet eine monotone Änderung der Frequenz dieser Mode in Abhängigkeit von der Bedeckung; ausgehend von ca. 10 meV für reine Oberfläche sinkt die Frequenz bis zu den 7.8 meV bei einer Bedeckung von 1 Monolage. Diese monotone Abhängigkeit ist nach Aussagen von Ibach unverständlich; im hier vorgestellten Modell ist sie ebenfalls nicht zu erwarten.

Schwingungsbilder der Mode in Theorie und Experiment. Wie bei der Bedeckung muß auch hier vor einem Vergleich das Bild durch die oben erwähnte Idee erweitert werden. Es ergibt sich das in Abb. 68 gezeigte Schwingungsbild für die theoretisch vorhergesagte Mode; zum Vergleich dazu in Abb. 69 die aus experimentellen Daten bestimmte Schwingungsform ($\tilde{\gamma}$ - Punkt).

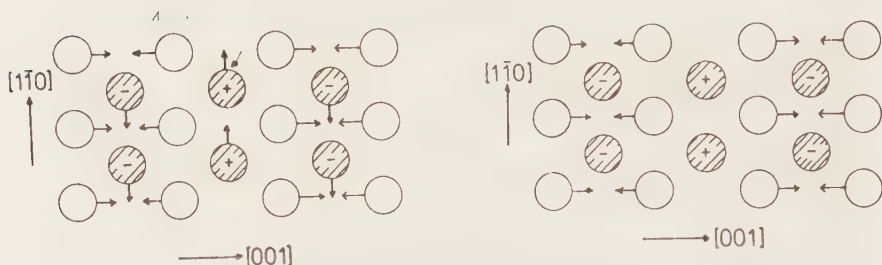


Abb. 68,69: Schwingungsbild der Oberfläche in Theorie (links) und Experiment (rechts) am $\tilde{\gamma}$ - Punkt. Aufsicht auf Oberfläche.

Die beiden Schwingungsformen ähneln sich bis auf die Schwingung der Substratome in der zweiten Lage in $[1\bar{1}0]$ sehr stark. Möglicherweise ist die Abweichung auf einen Randeffekt in der kleinen Oberflächenzelle zurückzuführen (die $[1\bar{1}0]$ - Schwingung wird von einem Randatom eingebracht).

Verschiebungen der Gleichgewichtslagen der Substratome. Wiederum unter Annahme der Fortsetzung der Ergebnisse einer Oberflächenzelle ergibt sich für die Struktur der Oberfläche das Bild einer $(1 \times 2) - \text{H}/\text{Ni}(110)$ Rekonstruktion, wie sie tatsächlich im Experiment beobachtet wird. Sie wurde in letzter Zeit erfolgreich mit LEED - Rechnungen von Moritz et al. [93] untersucht. Als von den Autoren

favorisiertes Strukturmodell der Oberfläche wird ein *row-pairing*-Modell (Zanazzi - Jona - R - Faktor 0.15!) genannt. Sehr interessant fällt der Vergleich von theoretischen und experimentellen Verschiebungen in [001] für Atome der ersten Lage aus. So liefern die LEED-Rechnungen ein Minimum für den R-Faktor bei einer [001]-Auslenkung von 0.28 Bohr, das Ergebnis der hier vorliegenden Rechnung für den Grundzustand fordert eine Auslenkung von 0.26 Bohr. Das *layer-buckling* aus den Ergebnissen von Moritz et al. kann ebenfalls in der vorliegenden Untersuchung beobachtet werden. Gegenüber den LEED-Ergebnissen von 0.45 Bohr ist das theoretisch durch Fortsetzung der Oberflächenzellen erhaltene *buckling* von 0.21 Bohr kleiner und in den Auslenkungen der Atome aus den Gleichgewichtslagen nicht symmetrisch, stimmt jedoch in der Tendenz mit den symmetrischen Ansätzen von Moritz et al. überein.

Adsorptionsplätze für das Wasserstoffatom in der Oberflächenzelle. Bei dem nicht rekonstruierten (2x1)-H/Ni(110)-System besteht über den Adsorptionsplatz des Wasserstoffatoms Einigkeit in der Literatur [10,49]: Ein dreifach koordinierter Platz in der Richtung der *short-bridge*-Position mit einem H-Nickel-Abstand von 1.84 Å wird genannt. Wie bereits in Kap.V.3.b über die phononadiabatische Studie des Systems erwähnt, ergibt sich auch in der theoretischen Untersuchung keine Tendenz des Substrats, eine Rekonstruktion einzuleiten, da die harten adsorbatinduzierten Moden eine Versteifung des Substrats bedeuten. Warum dieser Adsorptionsplatz dennoch energetisch so tief liegt, daß er besetzt wird, ist aus der vorliegenden Theorie nicht ableitbar. Die (2x1)-H/Ni(110)-Struktur besteht allerdings aus einer besonderen Anordnung der Wasserstoffatome an den Ni-Atomreihen, die als *zig-zag*-Struktur (z.B. [10]) in die Literatur eingegangen ist, bei der sich die H-Atome relativ nahe kommen. Man kann vermuten, daß es bei der energetischen Betrachtung des Systems hier nicht allein auf die Wechselwirkung Adsorbat/Substrat, sondern ebenfalls auf kurzreichweitige, direkte Adsorbat/Adsorbatwechselwirkung ankommt. Die - bei den vorliegenden Rechnungen ungünstigere - Energiebilanz auf den Adsorptionsplätzen der (2x1)-H/Ni(110)-Struktur würde demnach durch direkte H/H-Wechselwirkung

überkompensiert; ein Effekt, der durch die eng benachbarte Anordnung der Wasserstoffatome als möglich erscheint.

Noch nicht so klar scheint das Bild bei den Adsorptionsplätzen der (1×2) -H/Ni(110)-Struktur zu sein, obwohl Ibach eine detaillierte Untersuchung [49] mit HREELS und Symmetrierauswahlregeln vorgestellt hat. LEED - Untersuchungen an diesem System ergeben wegen der schwachen Streueigenschaften des Wasserstoffs kaum Ansatzpunkte, die Informationen der streuenden Wasserstoffatome aus den Grundgitterreflexen zu isolieren. Die Ni-Struktur der Rekonstruktion selbst gilt als gelöst (Moritz et al. [93]), die Positionen der Wasserstoffatome gelten dort als unbekannt.

Ibach schlägt für die einleitende Phase der (1×2) -Struktur die gleichen Adsorptionsplätze wie bei der (2×1) -Struktur vor, von der aus die Wasserstoffatome unter der Tendenz, neue Adsorptionsplätze zu schaffen, die Ni-Reihen zusammenziehen. Bei einer Bedeckung von 1.5 Monolagen schließt Ibach aus den durchgeführten HREELS-Messungen - die eine C_s -Symmetrie in Richtung $[1\bar{1}0]$ für den Adsorptionsplatz fordern - auf das in Abb. 70 gezeigte Strukturmodell. Er kann aus den Auswahlregeln ableiten, daß der Adsorptionsplatz nicht auf der *center*-Position liegen kann, sondern in Richtung *long-bridge*-Position verschoben sein muß. Die hier durchgeführten Rechnungen fordern die gleiche Symmetrie für den Adsorptionsplatz; der einzige Unterschied ist, daß die Wasserstoffatome nicht in den engen, sondern den breiteren Gräben der (1×2) -Struktur liegen (Abb. 71).

Die noch nicht aufgeklärte, aus LEED-Bildern bekannte *streaky*-Phase der Wasserstoffadsorption [92] - die sich bereits bei sehr kleinen globalen Bedeckungsgraden ausbildet - ist für diese Untersuchung ebenfalls interessant. Hier muß aus dem LEED-Bild geschlossen werden, daß die Symmetrie der Oberfläche in der zu den Gräben der (110)-Oberfläche senkrechten Richtung gestört ist. Eine Verteilung von "Keimen" der (1×2) -Rekonstruktion aus dem in dieser Arbeit vorgestellten H-Ni-Grundzustand würde die Symmetrie in der angegebenen Weise aufheben und bei einem großen lokalen, jedoch kleinem globalen Bedeckungsgrad damit den Beginn der (1×2) -artigen Rekonstruktion

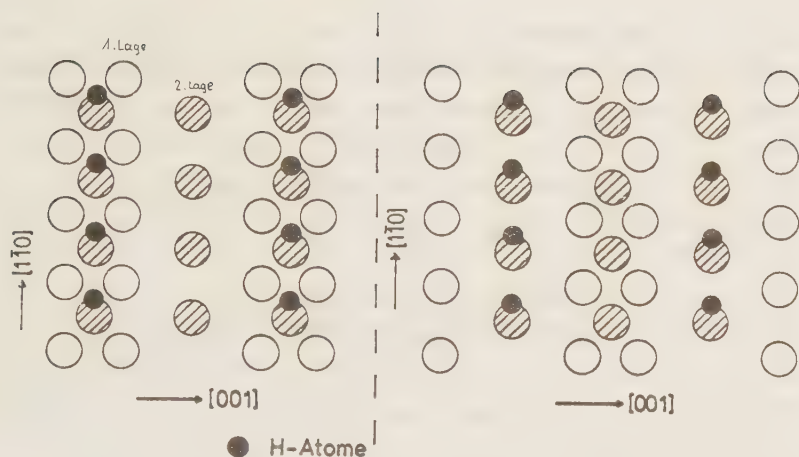


Abb. 70,71: Strukturmodell H/Ni(110) von Ibach [49] (links) und aus SCF-Rechnung durch Fortsetzung der Zellen (rechts).

einleiten.

Das Vorliegen genauerer experimenteller Daten wird entscheiden, welches der Strukturmodelle aus den Abb. 70 und 71 zutrifft. Zur Zeit muß die Frage nach endgültig gesicherten Adsorptionsplätzen noch unbeantwortet bleiben.

Anregungsenergien. Aus den Geometrien der berechneten Zustände (vgl. auch Abb. 52,61 – 66) lassen sich die möglichen Übergänge ableiten. Dipolaktive Anregungen sind jeweils vom Grundzustand in die Zustände $|x_1\rangle$, $|x_2\rangle$ und $|z_1\rangle$ zu erwarten. Der Übergang zum Zustand $|y_1\rangle$ ist nur *off-specular* mit einer Streuebene in [001]-Orientierung beobachtbar. Für die Übergänge nach $|x_1\rangle$ und $|x_2\rangle$ muß die Streuebene in Richtung [001] orientiert sein, die Anregung des Zustandes $|z_1\rangle$ sollte sowohl mit einer Streuebene in Richtung [001] als auch in $[1\bar{1}0]$ -Orientierung sichtbar sein.

Im Experiment wird mit der Streuebene in [001]-Orientierung mit steigender Bedeckung ein Ansteigen der Streuintensität bei 150 cm^{-1} , 930 cm^{-1} und 1220 cm^{-1} mit Dipolanregung beobachtet. Die aus den Rechnungen vorhergesagten Anregungsenergien betragen 179 cm^{-1} , 675 cm^{-1} und 1240 cm^{-1} , zeigen

also bis auf den Übergang $|0\rangle \rightarrow |x2\rangle$ mit 675 cm^{-1} brauchbare Übereinstimmung. Die Anregung bei 1220 cm^{-1} ist mit einer Streuebene in $\{1\bar{1}0\}$ ebenfalls zu beobachten; die Übereinstimmung mit dem theoretisch vorhergesagten Übergang $|0\rangle \rightarrow |z1\rangle$ ist somit beinahe perfekt. Die Beobachtung des Übergangs $|0\rangle \rightarrow |y1\rangle$ *off-specular* mit einer Anregungsenergie von 460 cm^{-1} stimmt in zumindest befriedigender Weise mit dem theoretischen Wert von 554 cm^{-1} überein.

Die einzige signifikante Abweichung bleibt im Fall $|0\rangle \rightarrow |x2\rangle$ mit 675 cm^{-1} gegenüber 930 cm^{-1} zu klären. Eine mögliche Antwort könnte in der geringen Bedeckung zu suchen sein. Stößt im realen System das Wasserstoffatom in höheren x -Anregungen auf das benachbarte Wasserstoffatom und wird durch die damit erzwungene Lokalisierung energetisch angehoben, so fehlt dieses Nachbaratom in der hier vorgenommenen Modellierung des Systems. Diese Hypothese kann im Rahmen von Rechnungen mit einem Adsorbat zwar nicht weiter untermauert werden, jedoch spricht für sie, daß die einzige signifikante Abweichung zum Experiment genau in der $[001]$ Richtung liegt.

Somit fällt der Vergleich mit dem Experiment günstig aus; der einzige Streitpunkt mag bis auf absehbare Zeit der Adsorptionsplatz für das Wasserstoffatom sein.

VI. Der Operator der Quantendiffusion auf Oberflächen

Einleitende Übersicht. Dieses Kapitel bedarf wegen des teilweise neu zu entwickelnden Formalismus einer Einführung, die die Notwendigkeit des beschrittenen Weges aufzeigt. Die hier behandelten Phänomene wie Quantendiffusion, d.h. Tunneln des Adsorbats von Oberflächenzelle zu Oberflächenzelle, und Oberflächenbandstruktur stehen zueinander in engem Zusammenhang. Bei allen Effekten spielt das Matrixelement für den Übergang des Adsorbats von einer Zelle in eine zweite die zentrale Rolle. Dieses Matrixelement ist im Fall eines starren Substrats und eines Adsorbatatoms leicht zu berechnen (dreidimensionale Integration des Übergangspotentials zwischen Adsorbatzuständen auf verschiedenen Zellen). Gerade in der vorliegenden Problemstellung wird jedoch die Vereinfachung des starren Substrats nicht benutzt. Das gesuchte Matrixelement wäre demzufolge zwischen Vielteilchenzuständen zu bilden. Die größte Schwierigkeit ist allerdings darin zu sehen, daß zu einem Adsorbatzustand beliebig viele verschiedene Anregungen der Quantenoszillatoren des Substrats gehören. Damit hätte man bereits für einen Adsorbatzustand formal unendlich viele Elemente zu berechnen. Noch eine weitere Problematik liegt in der theoretischen Behandlung der verschobenen Zentren für Substratome, die zu Vielteilchenwellenfunktionen benachbarter Oberflächenzellen gehören, aber physikalisch das gleiche Atom beschreiben. Die Folge dieser Tatsachen ist, daß eine Theorie, die die Beschreibung der Quantendiffusion im Schrödingerbild anstrebt, sehr schwerfällig ist.

In diesem Kapitel wird ein gangbarer Weg aus Schwierigkeiten der vorgestellten Art gezeigt; er besteht darin, auf das Heisenberg- oder Operatorbild überzugehen. Zentrales Element ist hier der später genauer zu definierende "Erzeugungsoperator der elementaren Anregung". Er erzeugt, angewendet auf den Vakuumzustand $|\emptyset\rangle$, genau die im vorangehenden Kapitel berechnete Deformationsresonanz als Vielteilchenzustand. Der Vakuumzustand entspricht in unserem Fall einem

Substrat, dessen Normalmoden sich alle im Grundzustand befinden, und das nicht an das Adsorbatatom gekoppelt ist. Das im Schrödingerbild aufwendige Verfahren, die Übergangsmatrixelemente von Zelle zu Zelle zu bilden, vereinfacht sich im Heisenbergbild erheblich. Im Heisenbergbild wird dieses Übergangsmatrixelement zwischen den Erzeugungsoperatoren der elementaren Anregung auf benachbarten Zellen gebildet. Sowohl die Berechnung der erwähnten Erzeugungsoperatoren als auch die der Operator - Matrixelemente bedingen eine algebraisierte Form des Problems, die einer Lie - Algebra ähnlich ist, von der jedoch nur die Vektorraumstruktur benötigt wird. Die angestrebte Bandstrukturechnung wird ebenfalls im Heisenbergbild durchgeführt, wobei das Theorem von Bloch in das Operatorbild übersetzt wird; es wird somit die Ausbreitung des Erzeugungsoperators der elementaren Anregung anstelle der Ausbreitung dieser Anregung selbst - der Deformationsresonanz - untersucht.

Die dazu notwendigen Begriffe werden im folgenden zunächst allgemein definiert. An dem Modellsystem "Adsorbat auf linearer Kette" können alle für die Studie der Ausbreitung der korrelierten Adsorbat - Substratbewegung bei H/Ni(110) wesentlichen Dinge in anschaulicher Weise studiert werden. Die Übertragung auf das Oberflächensystem H/Ni(110) mit Rechnungen und Diskussion der Ergebnisse folgt anschließend.

VI.1. Heisenbergbild und Erzeugungsoperator der elementaren Anregung

Wie oben bereits erwähnt, ist es nötig, vom Schrödinger - in das Heisenbergbild überzugehen. Der Hamiltonoperator wird durch diesem Wechsel jedoch nicht berührt (er ist in dieser Arbeit stets zeitunabhängig). Mit dem Evolutionsoperator der Zeit $U(t, t_0)$ gilt:

$$H_H(t) = U(t, t_0)^\dagger H_H(t_0) U(t, t_0) \quad (\text{VI.1.1})$$

und wegen

$$[H_H, U] = 0 \quad (\text{VI.1.2})$$

folgt:

$$H_H(t) = H_H(t_0) = H_S \quad (\text{VI.1.3})$$

mit den Indizes S und H für Schrödinger- und Heisenbergoperatoren. Damit ist klar, daß für den Hamiltonoperator selbst keine Transformation in das jeweils andere Bild notwendig ist. Die Indizes S und H, die das Bild kennzeichnen, werden im folgenden unterdrückt, wenn klar ist, welches Bild angesprochen ist.

Ist O ein beliebiger Operator aus dem Vektorraum (Hilbertraum) der Operatoren, der dem Hamiltonoperator H zuzuordnen ist, so gelten die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen:

$$[H, O^\dagger] = i \, dO^\dagger/dt$$

$$[O, H] = -i \, dO/dt \quad (\text{VI.1.4-5})$$

Die Wellenfunktionen der elementaren Anregungen des Systems (hier als $|\xi\rangle$ bezeichnet) entsprechen Eigenzuständen. Für sie gilt, daß ihre Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren eine sehr einfache Zeitabhängigkeit besitzen:

$$O^\dagger(t) = O_0^\dagger \exp(-iEt) \quad (\text{VI.1.6})$$

$$O(t) = O_0 \exp(iEt) \quad (\text{VI.1.7})$$

Die Verbindung zwischen Schrödinger- und Heisenbergbild wird für die elementaren Anregungen durch die beiden Gleichungen

$$|\xi\rangle = O^\dagger(t) |\emptyset\rangle \quad (\text{VI.1.8})$$

$$H|\xi\rangle = E|\xi\rangle \quad (\text{VI.1.9})$$

gegeben. Der Zustand $|\emptyset\rangle$ bezeichnet den in der einleitenden Übersicht erwähnten Vakuumzustand. Die Kombination der Gleichungen führt auf die Operatorgleichungen der Erzeugungs- oder Vernichtungsoperatoren der elementaren Anregung:

$$[O, H] = E O$$

$$[H, O^\dagger] = E O^\dagger$$

(VI.1.10 - 11)

Natürlich genügt die Lösung von entweder Gl.(VI.1.10) oder Gl.(VI.1.11). Es wird das erste Ziel sein, dieses Operatoreigenwertproblem zu lösen. Dazu wird die Vektorraumstruktur über den Operatoren ausgenutzt, was in einer algebraisierten Form des Problems keine größeren Schwierigkeiten bedeutet.

VI.2. Algebraisierung des Operators und Ausnutzung der Vektorraumstruktur für das Problem

Da das Heisenbergbild seltener zur Lösung von Problemen der Oberflächenphysik eingesetzt wird, werde ich die notwendigen Formalismen, soweit sie hier benötigt werden, vorstellen.

Die Vektorraumstruktur. Stelle L einen Vektorraum der Dimension n dar, der von den Operatoren $a_1, a_2, \dots, a_n$ als Basis aufgespannt wird, dann bildet für ein beliebiges a aus L die $(n \times n)$ -Matrix $\mathbf{ad}(a)$, die durch

$$[a, a_j] = \sum_k \{\mathbf{ad}(a)\}_{kj} a_k \quad (\text{VI.2.1})$$

definiert ist, die zu a adjungierte Darstellung.

Existiert diese Darstellung $\mathbf{ad}(a)$ für alle a aus L – d.h. L ist bezüglich der durch die Kommutatorrelationen festgelegten Vorschriften abgeschlossen – so bildet der Formalismus eine Lie-Algebra [94]. Tatsächlich ist gerade die Eigenschaft der Abgeschlossenheit schwer zu erreichen. Für uns genügt jedoch bereits die Vektorraumstruktur von L , die durch Gl.(VI.2.1) vermittelt wird. Diese Struktur ist für uns deshalb von Wert, da sie es erlaubt, die Heisenbergschen Bewegungsgleichungen in ein Matrixeigenwertproblem umzuwandeln. Dieser Formalismus ist auch unter dem Namen Superoperatorformalismus bekannt mit $\mathbf{ad}(a)$ als Superoperator [95]. Die folgenden Gleichungen sind äquivalent zu Gl.(VI.1.11)

$$\mathbf{ad}(H) \lambda = E \lambda \quad (\text{VI.2.2})$$

$$O^\dagger = \lambda^\dagger \cdot a \quad (\text{VI.2.3})$$

wobei $\lambda^\dagger$ als $(\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n)$ die Koeffizienten von $O^\dagger$ in $a^\dagger = (a_1, a_2, \dots, a_n)$ – der als Vektor geschriebenen Basis des Vektorraums – sind, während $O^\dagger$ der gesuchte Erzeugungsoperator der elementaren Anregung ist.

Die Aufgaben, die vor der Lösung der Heisenbergschen Bewegungsgleichungen gelöst werden müssen, sind

- Wahl einer geeigneten Basis des von den Operatoren aufgespannten Vektorraums
- Bildung von $\mathbf{ad}(H)$

Beide Aufgaben werden wesentlich erleichtert, wenn die Hamiltonoperatoren, die H_{prim} aufbauen, in zweiter Quantisierung geschrieben sind (H_1^{Zelle} , $H_{ij}^{\text{Zelle-Zelle}}$, vgl. Kap.III.3.).

Die zweite Quantisierung von H_{prim} . Die H_{prim} aufbauenden Operatoren werden in der Basis der selbstkonsistenten Lösungen $|\xi_{\text{scf},k}\rangle$ aus Kap.V. geschrieben (für $|\xi_{\text{scf}}\rangle$ vgl. auch Gl.(IV.2.6), der Index "scf" wird in Zukunft unterdrückt, da wir die SCF-Lösungen von nun an stets als Basis verwenden). Da diese Lösungen wegen der Translationsinvarianz auf jeder Zelle eingeführt werden können, erhält man die Basis $\mathbf{B}_{\text{prim}}$ aus Gl.(III.3.14) als:

$$\mathbf{B}_{\text{prim}} = \{ |\xi_k(i)\rangle \} \quad (\text{VI.2.4})$$

Der Index i bezeichnet die Zelle, für die $|\xi_k(i)\rangle$ SCF-Lösung ist. Nun sind Lösungen auf verschiedenen Zellen nicht orthogonal; die Überlappungen sind allerdings klein (Testrechnungen lieferten Werte kleiner als 10^{-2}). In Anlehnung an übliche Verfahren aus der Quantenchemie wie etwa *tight-binding* wird auf die Einführung einer Überlappungsmatrix verzichtet; die Basis wird als orthogonale Basis behandelt.

Nun ist es nicht sinnvoll, die auf den Teilraum des Substrats wirkenden Operatoren in der diagonalen Darstellung zu benutzen, da für jeden auf der Zelle i selbstkonsistent errechneten Zustand $|\xi_k(i)\rangle$ ein anderer Satz von Operatoren für die Substratbeschreibung benutzt werden müßte. Es werden einheitliche Operatoren $\hat{b}_\mu^\dagger$ und $\hat{b}_\mu$ definiert, die die Auslenkungen u_μ der einzelnen Substratome als Bosonen beschreiben.

$$u_\mu = (2m\omega_{\mu,k})^{-1/2} (\hat{b}_\mu^\dagger + \hat{b}_\mu) \quad (\text{VI.2.5})$$

Die $\hat{\omega}_{\mu,k}$ bestimmen die Kraftkonstanten für die Auslenkung u_{μ} im SCF - Zustand $|\xi_k(i)\rangle$. Sie berechnen sich gemäß

$$\hat{\omega}_{\mu,k} = \{\tilde{S}_k^\dagger \hat{\omega}_k \tilde{S}_k\}_{\mu\mu} \quad (\text{VI.2.6})$$

mit

$$(\tilde{\omega}_k)_{\mu\nu} = \tilde{\omega}_{\mu,k} \delta_{\mu\nu} \quad (\text{VI.2.7})$$

und $\tilde{\omega}_{\mu,k}$ als den Frequenzen der Normalmoden im SCF - Zustand $|\xi_k(i)\rangle$ sowie den $\tilde{S}_k$ und $\tilde{S}_k^\dagger$ als den Transformationsmatrizen für diese Zustände (Gln.IV.2.13 und III.2.19).

Damit ist für alle Zustände $|\xi_k(i)\rangle$ eine zweite Quantisierung des Operators H_i^{Zelle} mit einheitlichen Teilchenzahl- bzw. einheitlichen Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren möglich.

$$H_i^{\text{Zelle}} = \sum_k H_k^{(i)} + H_{\emptyset}^{(i)} \quad (\text{VI.2.8})$$

$$H_k^{(i)} = \left[\{ \varepsilon_k + \mathbf{g}_k^\dagger (\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}}) + (\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}})^\dagger \mathbf{D}_k (\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}}) \} n_k \right]_i \quad (\text{VI.2.9})$$

$$H_{\emptyset}^{(i)} = \left[(\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}})^\dagger \mathbf{D}_{\emptyset} (\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}}) \right]_i \quad (\text{VI.2.10})$$

Die eckigen Klammern mit dem Index i deuten an, daß alle eingeschlossenen Größen auf der Zelle i definiert sind, also sämtlich diesen Zellenindex tragen müßten. Die in den Gln.(VI.2.8 - 10) benutzten Größen bedeuten:

$$(\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}})_\mu = (\hat{b}_\mu^\dagger + \hat{b}_\mu) \quad (\text{VI.2.11})$$

$$(\mathbf{g}_k)_\mu = \langle \Psi_{\text{Ad},k}(i) | V_\mu | \Psi_{\text{Ad},k}(i) \rangle / (2m\hat{\omega}_{\mu,k})^{1/2} \quad (\text{VI.2.12})$$

$$(\mathbf{D}_k)_{\mu\nu} = \langle \Psi_{\text{Ad},k}(i) | V_{\mu\nu} | \Psi_{\text{Ad},k}(i) \rangle / (4m^2 \hat{\omega}_{\mu,k} \hat{\omega}_{\nu,k})^{1/2} \quad (\text{VI.2.13})$$

$$(\mathbf{D}_{\emptyset})_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} / (4m^2 \omega_\mu \omega_\nu)^{1/2} \quad (\text{VI.2.14})$$

wobei der Zellenindex i nur in den Matrixelementen von V_μ und $V_{\mu\nu}$ (vgl. Kap.IV.2.b, Gl.(IV.2.7)) mit den Adsorbateinteilchenwellenfunktionen $|\Psi_{\text{Ad},k}(i)\rangle$ geschrieben, in den restlichen Größen aber unterdrückt wurde. Für die Bedeutung der Größen $F_{\mu\nu}$ und ω_μ aus der letzten Gleichung verweise ich auf Kap.III.2.c. Weiterhin ist ε_k als

$$\varepsilon_k = \langle \Psi_{Ad,k}(i) | H_{stat} | \Psi_{Ad,k}(i) \rangle \quad (VI.2.15)$$

definiert. Für n_k gilt:

$$n_k = c_k^\dagger c_k \quad (VI.2.16)$$

mit den $c_k^\dagger$ und c_k als Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren der SCF-Adsorbateinteilchenzustände $|\Psi_{Ad,k}(i)\rangle$. Die Gl.(VI.2.8) ist nichts anderes als der in der Basis der selbstkonsistenten Lösungen geschriebene exakte Hamiltonoperator der Oberflächenzelle aus Gln.(IV.2.18).

Für die Operatoren $H_{ij}^{Zelle-Zelle}$, die die Wechselwirkung zwischen der i -ten und j -ten Zelle vermitteln, werden vor der Algebraisierung bereits einige Vereinfachungen durchgeführt. Als erstes werde ich die Reichweite der Wechselwirkung auf nächste Nachbarzellen eingrenzen. Diese Einschränkung ist vernünftig, da die Matrixelemente von Operatoren zwischen Zuständen auf verschiedenen Zellen sehr schnell mit wachsender Entfernung gegen Null gehen. Weiterhin wird eine direkte Wechselwirkung nur bezüglich der Substratatomauslenkungen nullter und erster Ordnung in Betracht gezogen. Implizit sind die Substratatomauslenkungen zweiter Ordnungen ja bereits in den effektiven Kraftkonstanten in den Zellen berücksichtigt (Gln.VI.2.5,6); eine direkte Einbeziehung in die Operatoren $H_{ij}^{Zelle-Zelle}$ würde einen nicht zu unterschätzenden Aufwand bei der Bildung von $ad(H_{ij}^{Zelle-Zelle})$ bedeuten.

Die Eigenschaft, zu der Zelle i nächster Nachbar zu sein, hängt von der jeweils betrachteten Oberfläche des Kristalls ab; in der hier gegebenen formalen Darstellung wird sie durch ein $\pm$ symbolisiert. (Auf unserer Ni(110) Oberfläche sind das vier nächste Nachbarn im engeren Sinne und zusätzlich vier etwas weiter entfernte *next-nearest-neighbours*.) $H_{ij}^{Zelle-Zelle}$ wird also für j gleich $i\pm$ zu:

$$\sum H_{ij}^{Zelle-Zelle} = \sum_{\pm} \sum_{km} H_{\pm,km}^{(i)} \quad (VI.2.17)$$

$$\begin{aligned} H_{\pm,km}^{(i)} = & [\varepsilon_{\pm,km} + g_{\pm,km}^\dagger (\hat{b}_\pm^\dagger + \hat{b}_\pm)] c_{\pm,k}^\dagger c_m \\ & + [\varepsilon_{\mp,mk} + g_{\mp,mk}^\dagger (\hat{b}_\mp^\dagger + \hat{b}_\mp)] c_m^\dagger c_{\pm,k} \end{aligned} \quad (VI.2.18)$$

mit den Größen

$$\varepsilon_{\pm,km} = \langle \Psi_{Ad,k}(i) | H_{stat} | \Psi_{Ad,m}(i\pm) \rangle \quad (VI.2.19)$$

$$\varepsilon_{\mp,mk} = \langle \Psi_{Ad,m}(i\pm) | H_{stat} | \Psi_{Ad,k}(i) \rangle \quad (VI.2.20)$$

$$(g_{\pm,km})_{\mu} = \langle \Psi_{Ad,k}(i) | V_{\mu} | \Psi_{Ad,m}(i\pm) \rangle / (2m\omega_{\mu,m})^{1/2} \quad (VI.2.21)$$

$$(g_{\mp,mk})_{\mu} = \langle \Psi_{Ad,m}(i\pm) | V_{\mu} | \Psi_{Ad,k}(i) \rangle / (2m\omega_{\mu,m})^{1/2} \quad (VI.2.22)$$

Der Operator $c_{m\pm,k}^{\dagger}$ erzeugt in der Zelle i ein Teilchen im Adsorbatzustand $|\Psi_{Ad,m}(i)\rangle$ und vernichtet in der Nachbarzelle $i\pm$ das Teilchen im Adsorbatzustand $\langle \Psi_{Ad,k}(i\pm) |$, umgekehrt erzeugt $c_{\pm,k}^{\dagger} c_m$ auf der Zelle $i\pm$ den besetzten Zustand $|\Psi_{Ad,k}(i\pm)\rangle$ und vernichtet auf der Zelle i das Teilchen im Zustand $\langle \Psi_{Ad,m}(i) |$.

Die Operatoren

$$(\hat{b}_{\pm}^{\dagger} + \hat{b}_{\pm})_{\mu} = (\hat{b}_{\pm,\mu}^{\dagger} + \hat{b}_{\pm,\mu}) \quad (VI.2.23)$$

sind die Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren zur Beschreibung der Substratbewegung auf der Zelle $i\pm$.

Die Matricelemente werden mit den bekannten $|\Psi_{Ad,k}(i)\rangle$, H_{stat} , V_{μ} und $V_{\mu\nu}$ durch numerische Integration erhalten. Damit ist die Algebraisierung des Operators H_{prim} abgeschlossen.

Die Basis von L_{prim} . Der nächste Schritt ist, sich eine Basis des Vektorraums L_{prim} vorzugeben. Dazu wird gewählt:

$$L_{prim} = \text{span}(\cup_i B_i) \quad (VI.2.24)$$

Die kursive Schreibweise B_i soll den Unterschied zu einer Basis im Schrödingerbild (z.B. B_{prim}) verdeutlichen. B_i stellt die Basis für Zelle i in Verbindung mit ihren Nachbarzellen $i\pm$ dar. Sie läßt sich wiederum aufspalten in:

$$B_i = \left(\left(\cup_k B_k^{(i)} \right) \cup \left(\cup_{km} B_{km}^{(i\pm)} \right) \cup B_{\emptyset}^{(i)} \right) \quad (VI.2.25)$$

Bis jetzt ist keine Aussage über die eigentlichen Elemente der Basis getroffen, sondern nur die Struktur festgelegt worden. In den einzelnen Teilbasen müssen

auf jeden Fall die Operatoren $H_k^{(i)}$, $H_{\emptyset}^{(i)}$ und $H_{\pm, km}^{(i)}$ enthalten sein, da es um die Berechnung ihrer adjungierten Darstellungen geht. Die weiteren Elemente der Basis müssen so gewählt werden, daß eine möglichst gute Wiedergabe der Erzeugungsoperatoren der $|\xi_k(i)\rangle$ als elementare Anregungen gewährleistet ist. Andererseits ist es nicht notwendig, die Basis mit dem selben Aufwand wie in Kap.V. zu optimieren, da eine Neuberechnung der an dieser Stelle bereits bekannten $|\xi_k(i)\rangle$ nicht angestrebt wird. Es hat sich als ausreichend erwiesen, die Operatoren $c_k^\dagger$, $c_k^\dagger \hat{b}_\mu^\dagger$ und $c_k^\dagger \hat{b}_\mu$ ($\mu = 1, \dots, 3N$; k läuft über die SCF - Zustände) einzubeziehen.

Damit wird:

$$B_k^{(i)} = \{ H_k^{(i)}, c_k^\dagger, \{c_k^\dagger \hat{b}_\mu^\dagger\}, \{c_k^\dagger \hat{b}_\mu\} \} \quad (VI.2.26)$$

$$B_{km}^{(i\pm)} = \{ H_{\pm, km}^{(i)} \} \quad (VI.2.27)$$

$$B_{\emptyset}^{(i)} = \{ H_{\emptyset}^{(i)} \} \quad (VI.2.28)$$

Hier ist, da die Basis $B_{\emptyset}^{(i)}$ für das Substrat ohne Kopplung zum Adsorbat wegen der teilweisen Überdeckung der periodisch fortgesetzten Oberflächenzellen bei einfacher Vereinigung über alle Zellen i linear abhängig wäre, die doppelte Berücksichtigung von Operatoren für gleiche Substratome aus verschiedenen Zellen zu vermeiden (Substratom 1 entspricht z.B. Substratom 3 aus der Nachbarzelle in $(-x)$ -Richtung oder Substratom 2 aus der Nachbarzelle in $(-y)$ -Richtung).

Die Basis von L_{prim} ist damit definiert. Es verbleibt die Aufgabe, die Matrizen $\text{ad}(H_i^{\text{Zelle}})$ und $\text{ad}(\sum_{\pm} \sum_{km} H_{\pm, km}^{(i)})$ zu berechnen.

Die Bildung der adjungierten Darstellungen von H_i^{Zelle} und $\sum_{\pm} \sum_{km} H_{\pm, km}^{(i)}$. Die Bildung dieser Matrizen geht aus von den bekannten, allgemeinen Kommutatorrelationen für Bosonen - und Fermionenoperatoren:

$$[\hat{b}_{i,\mu}, \hat{b}_{j,\nu}^\dagger] = \delta_{i\mu, j\nu} \quad (VI.2.29)$$

$$[c_{i,k}, c_{j,m}^\dagger]_+ = \delta_{i,j} \delta_{k,m} \quad (VI.2.30)$$

Hier sind die Zellenindizes i und j mitgeschrieben worden. In Gl.(VI.2.29) macht sich wieder die Tatsache bemerkbar, daß Substratomoperatoren aus verschiedenen Zellen durch die Fortsetzung der Zellen das gleiche Atom beschreiben (das Kronecker-Symbol nimmt dann den Wert "1" an, falls die Auslenkung u_{μ} in Zelle i der Auslenkung u_{ν} in Zelle j entspricht).

Weiterhin gilt wegen der Eigenschaften der Fermionenoperatoren:

$$c_{i,k}^{\dagger} c_{j,m}^{\dagger} = 0 \quad (\text{VI.2.31})$$

$$c_{i,k} c_{j,m} = 0 \quad (\text{VI.2.32})$$

Alle einfachen Kombinationen aus Fermionen- und Bosonenoperatoren vertauschen miteinander, so z.B.:

$$[b_{i,\mu}, c_{j,m}] = 0 \quad (\text{VI.2.33})$$

Durch mehr oder minder langwierige, mehrfache Anwendung dieser Grundregeln können alle notwendigen Kommutatorrelationen ausgewertet werden. Ich werde nur die Endergebnisse (Anhang 3) präsentieren, da die in der Darstellung aufwendige, im Inhalt einfache Kommutatoralgebra nicht zum Verständnis benötigt wird.

Durch die Anwendung der oben eingeführten Grundregeln Gl.(VI.2.29 - 32) ergeben sich Projektionen $O_{\perp}$ aus dem von der Basis aufgespannten Raum heraus:

$$[a_i, O] = \sum_j c_{j,i} a_j + O_{\perp} \quad (\text{VI.2.34})$$

$O_{\perp}$ bezeichnet den zu allen Basiselementen senkrechten Anteil aus der Kommutatorrelation. Damit wird die anfangs dieses Abschnitts erwähnte Problematik beim Abschluß der Algebra sichtbar. Dies entspricht völlig der Projektion einer Wellenfunktion auf eine nicht vollständige Basis

$$H\Psi_1 = \sum_j c_{j,1} \Psi_j + \Psi_{\perp} \quad (\text{VI.2.35})$$

und wird hier wie dort durch die erneute Projektion auf die Elemente der Basis behandelt. In unserem Fall wird $O_{\perp}$ vernachlässigt; die Energieeigenwerte der gesuchten Erzeugungsoperatoren stimmen bei der gewählten Basis - wie sich

später zeigte – sehr gut mit den Energiewerten der selbstkonsistenten Rechnung überein, die Vernachlässigung der $O_{\perp}$ erscheint daher gerechtfertigt.

Die Ausnutzung der Linearität erlaubt folgende Umformungen:

$$\mathbf{ad}(\sum_K H_k^{(i)}) = \sum_K \mathbf{ad}(H_k^{(i)}) \quad (\text{VI.2.36})$$

$$\mathbf{ad}(\sum_{\pm} \sum_{km} H_{\pm, km}^{(i)}) = \sum_{\pm} \sum_{km} \mathbf{ad}(H_{\pm, km}^{(i)}) \quad (\text{VI.2.37})$$

Zusätzlich ermöglicht die Struktur der Basis von L_{prim} eine Reduzierung der Dimension der zu berechnenden Matrizen. Es gilt:

$$\mathbf{ad}(H_k^{(i)}) : \text{span}(\mathbf{B}_k^{(i)}) \rightarrow \text{span}(\mathbf{B}_k^{(i)}) \quad (\text{VI.2.38})$$

$$\mathbf{ad}(H_{\pm, km}^{(i)}) : \text{span}(\mathbf{B}_k^{(i)} \cup \mathbf{B}_m^{(i\pm)}) \rightarrow \text{span}(\mathbf{B}_k^{(i)} \cup \mathbf{B}_m^{(i\pm)}) \quad (\text{VI.2.39})$$

Damit ist die Bildung der Matrizen $\mathbf{ad}(H_i^{\text{Zelle}})$ und $\mathbf{ad}(\sum_{\pm} \sum_{km} H_{\pm, km}^{(i)})$ festgelegt. Zur konkreten Form ihrer Matrixelemente verweise ich auf Anhang 3.

Bildung der Erzeugungsoperatoren der elementaren Anregung. Nachdem wie erläutert $\mathbf{ad}(H_i^{\text{Zelle}})$ blockdiagonal in den SCF-Zuständen $|\xi_k(i)\rangle$ ist, können die gesuchten Operatoren $O_k^{\dagger}(i)$ mit der Eigenschaft

$$O_k^{\dagger}(i) |\emptyset\rangle = |\xi_k(i)\rangle \quad (\text{VI.2.40})$$

durch blockweise Diagonalisierung von $\mathbf{ad}(H_i^{\text{Zelle}})$ gewonnen werden. Wir erhalten damit eine zu der Wellenfunktionsbasis aus Gl.(VI.2.4) äquivalente Operatorbasis:

$$\{ |\xi_k(i)\rangle \} \Leftrightarrow \{ O_k^{\dagger}(i) \} \quad (\text{VI.2.41})$$

VI.3. Bandstrukturformalismus

VI.3.a) Blochs Theorem für Operatoren der elementaren Anregung

Nachdem die Operatoren $O_k^\dagger(l)$ für die Zellen l in Kap.VI.2 berechnet wurden, wird mit ihrer Hilfe ein vergleichbarer Operator $O^\dagger(q)$ für die H_{prim} zugrunde liegende Oberflächenzone aufgestellt. $O^\dagger(q)$ wird zu diesem Zweck als Linearkombination der Zellenoperatoren $O_k^\dagger(l)$ gebildet, was das Analogon zu der LCAO - Theorie im Schrödingerbild darstellt. Durch die periodische Struktur der Oberfläche bedingt muß $O^\dagger(q)$ das Theorem von Bloch erfüllen:

$$O^\dagger(q) = \sum \exp[iq \cdot \mathbf{q}_l] \lambda(q) \cdot O^\dagger(l) \quad (\text{VI.3.1})$$

Die $\lambda(q)$ sind die als Vektor geschriebenen Entwicklungskoeffizienten in der Basis der Erzeugungsoperatoren $O_k^\dagger(l)$ der elementaren Anregung. Gl.(VI.3.1) ist in der üblichen Vektorschreibweise dargestellt. Es bedeuten:

$$[\lambda(q)]_k = \lambda_k(q) \quad (\text{VI.3.2})$$

$$[O^\dagger(l)]_k = O_k^\dagger(l) \quad (\text{VI.3.3})$$

q ist ein zweidimensionaler Vektor parallel zur Oberfläche, der den Wellenvektor für die Ausbreitung der Anregung (Adsorbat mit Verzerrungsfeld) beschreibt. $\mathbf{q}_l$ bezeichnet den zweidimensionalen Ortsvektor zum Zentrum der Oberflächenzelle l . Der Energieeigenwert $E(q)$ der gesuchten Zustände von H_{prim} ist abhängig vom Wellenvektor der Ausbreitung der Anregung. Zur Berechnung dieser Dispersionsrelation $E(q)$ ist im Einteilchen - Schrödingerbild das Matrixelement des Hamiltonoperators zwischen den zum Wellenvektor q gehörigen Eigenfunktionen zu entwickeln. Dem steht im Heisenbergbild folgende Vorschrift gegenüber

$$E(q) = \langle \emptyset | O(q) [H_{\text{prim}}, O^\dagger(q)] | \emptyset \rangle \quad (\text{VI.3.4})$$

mit $|\emptyset\rangle$ als dem Vakuumzustand von H_{prim} , der die saubere Oberfläche mit den Phononen im Grundzustand beschreibt. Zur Auswertung dieser Vorschrift wird

der Superoperator $\mathbf{ad}(H_{\text{prim}})$ in der in Kap.VI.2 definierten Basis der $O_k^\dagger(i)$ dargestellt. Dazu werden die Matrizen $\mathbf{ad}(i)$ und $\mathbf{ad}(i\pm)$ definiert:

$$[\mathbf{ad}(i)]_{kl} = \eta_{(k)}^\dagger \cdot \mathbf{ad}(H_i^{\text{Zelle}}) \cdot \eta_{(l)} \quad (\text{VI.3.5})$$

mit

$$O_k^\dagger(i) = \eta_{(k)}^\dagger \cdot a_{(k)}(i) \quad (\text{VI.3.6})$$

Die $\eta_{(k)}$ sind die Koeffizienten des Erzeugungsoperators des SCF-Zustands k in der als Vektor $a_{(k)}(i)$ geschriebenen Basis $\mathcal{B}_k^{(i)}$. Durch die besondere Struktur der Basis aus den Gln.(VI.2.24,25) und der gewählten Darstellung von H_{prim} in den Gln.(VI.2.8,17) ist $\mathbf{ad}(i)$ diagonal, die Diagonalwerte sind die Energien der selbstkonsistent berechneten Zustände aus Kap.V:

$$[\mathbf{ad}(i)]_{kl} = E_{k,\text{scf}} \delta_{kl} \quad (\text{VI.3.7})$$

Für die Matrizen $\mathbf{ad}(i\pm)$ gilt wegen Gl.(VI.2.39)

$$[\mathbf{ad}(i\pm)]_{kl} = \eta_{(k)}^\dagger \cdot \mathbf{ad}(H_{\pm}^{(i)} \cdot \mathbf{a}_{(l)}) \cdot \eta_{(l)} \quad (\text{VI.3.8})$$

Zusammenfassen der Gln.(VI.3.1,4,5 und 8) liefert

$$E(\mathbf{q}) = \sum \lambda(\mathbf{q}) \cdot \{ \mathbf{ad}(i) + \sum \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{e}_\pm) \mathbf{ad}(i\pm) \} \cdot \lambda(\mathbf{q}) \quad (\text{VI.3.9})$$

$$\mathbf{e}_\pm = \mathbf{e}_i - \mathbf{e}_j \quad \text{für } i,j \text{ als nächste Nachbarzellen} \quad (\text{VI.3.10})$$

Hierbei wurde die doppelte Summation über die Zellen i und j so umgestellt, daß die äußere Summation über i , die innere über $i-j$ läuft. Die äußere Summation kann wegen der Translationsinvarianz wegfallen. Der sich aus dieser Summation über die N Zellen ergebende Faktor kürzt sich gegen die Normierungskonstante des gesuchten Operators. Damit genügt es, die Rechnung für $i=0$ durchzuführen. $\mathbf{e}_\pm$ ist der oberflächenabhängige Vektor zwischen nächsten Nachbarzellen.

Für die Berechnung der gesuchten Koeffizienten $\lambda(\mathbf{q})$ und der Dispersionsrelation $E(\mathbf{q})$ kann auch das zu Gl.(VI.3.9) äquivalente Eigenwertproblem

$$\Lambda(\mathbf{q}) \lambda(\mathbf{q}) = E(\mathbf{q}) \lambda(\mathbf{q}) \quad (\text{VI.3.11})$$

mit der Matrix $\Lambda(\mathbf{q})$

$$\Lambda(q) = ad(0) + \sum \exp(iq \cdot q_{\pm}) ad(0_{\pm}) \quad (VI.3.12)$$

gelöst werden. Alle benötigten Größen sind damit wohldefiniert und können durch einfache Anwendung der linearen Algebra berechnet werden.

VI.3.b) Die lineare Kette als Modellsystem

Wie aus Gl.(VI.3.12) abgelesen werden kann, ist die Bandstruktur bzw. Dispersionsrelation von den Elementen in $ad(0\pm)$ abhängig. Diese Elemente stellen – ähnlich wie im Schrödingerbild – die Übergangsmatrixelemente für die Bewegung des diffundierenden Teilchens zwischen Nachbarzellen dar. Der Unterschied ist in der Natur des sich bewegendes Teilchens zu suchen. Beschränkt sich im Schrödingerbild der Begriff "Teilchen" (aus Gründen der Praktikabilität, nicht aus prinzipiellen Erwägungen) auf das Adsorbat allein, so erlaubt das vorgestellte Heisenbergbild mit dem Lie – Algebraformalismus die Beschreibung des Teilchens als Adsorbat mit zugehörigem Verzerrungsfeld der Oberfläche. Wie diese Einbeziehung der Substratbewegung in die Beschreibung sich auf die Bandstruktur des Adsorbat – Substratsystems auswirkt, soll zuerst an einem stark vereinfachten Modell verdeutlicht werden.

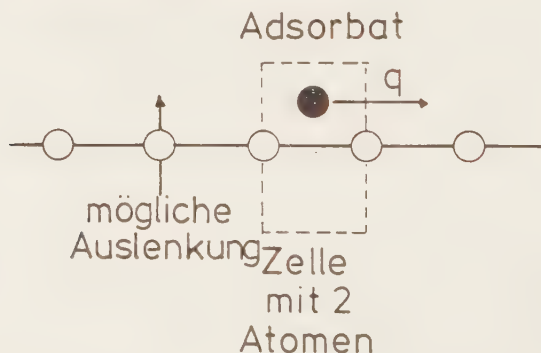


Abb. 72: Das Modellsystem lineare Kette. Adsorbat tunnelt entlang einer eindimensionalen Anordnung von Substratatomen mit je 2 Atomen in der Zelle. Die Substratome besitzen einen Freiheitsgrad, um an das Adsorbat zu koppeln.

Als zu untersuchendes System dient hierzu eine lineare Kette aus Atomen, auf der ein "Adsorbat" entlangdiffundiert (Abb. 72). Die Verschiebung der Substratome

wird in diesem Beispiel durch die Auslenkung der nächsten Atome in der Kette simuliert. Die dem Operator H_1^{Zelle} zugrundeliegende Zelle des Systems besitzt zwei "Substratatom". Der Zellenoperator liegt bereits in zweiter Quantisierung vor. Berücksichtigt wird nur der Grundzustand, wodurch sich die notwendigen Handhabungen besonders einfach gestalten. Für eine Zelle im Modellsystem schreibt sich der Hamiltonoperator wie folgt (ohne Vektorschreibweise):

$$\begin{aligned}
 H_0^{\text{Zelle}} = & \left[\varepsilon + g_1(\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1}) + g_2(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2}) \right. \\
 & + (\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1})D_{11}(\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1}) + (\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1})D_{12}(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2}) \\
 & + (\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2})D_{21}(\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1}) + (\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2})D_{22}(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2}) \left. \right] c_0^\dagger c_0 \\
 & + (\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1})D_{\emptyset,11}(\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1}) + (\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1})D_{\emptyset,12}(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2}) \\
 & + (\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2})D_{\emptyset,21}(\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1}) + (\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2})D_{\emptyset,22}(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2})
 \end{aligned} \tag{VI.3.13}$$

Der Operator $H_+^{(0)}$, der die Zelle 0 mit der Nachbarzelle 1 koppelt, hat die Form:

$$\begin{aligned}
 H_+^{(0)} = & [\varepsilon_{1 \rightarrow 0} + g_{1,1 \rightarrow 0}(\hat{b}_{0,1}^\dagger + \hat{b}_{0,1}) + g_{2,1 \rightarrow 0}(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2})] c_0^\dagger c_1 \\
 & + [\varepsilon_{1 \leftarrow 0} + g_{1,1 \leftarrow 0}(\hat{b}_{1,1}^\dagger + \hat{b}_{1,1}) + g_{2,1 \leftarrow 0}(\hat{b}_{1,2}^\dagger + \hat{b}_{1,2})] c_1^\dagger c_0
 \end{aligned} \tag{VI.3.14}$$

Atom 1 in Zelle 1 entspricht Atom 2 in Zelle 0. Damit ist:

$$(\hat{b}_{0,2}^\dagger + \hat{b}_{0,2}) = (\hat{b}_{1,1}^\dagger + \hat{b}_{1,1}) \tag{VI.3.15}$$

(und analog für andere Zellengrenzen). Der Operator $H_-^{(0)}$ für den Übergang zwischen Zelle 0 und Zelle -1 bildet sich nach dem gleichen Muster, auf die Darstellung wird verzichtet.

Aufbau der adjungierten Darstellungen. Für die Teilkommutatoren der verwendeten Basisoperatoren mit den Operatoren der Zelle und der Zellen-Zellenwechselwirkung verweise ich auf Anhang 3. Die Matrix $\text{ad}(H_0^{(0)})$ für Zelle

0 und den Grundzustand der Zelle lautet:

$$\mathbf{ad}(H_0^{(0)}) = \begin{pmatrix} \varepsilon & g_1 & g_2 & g_1 & g_2 \\ g_1 & \varepsilon + D_{\emptyset,11} & D_{\emptyset,12} & 0 & 0 \\ g_2 & D_{\emptyset,21} & \varepsilon + D_{\emptyset,22} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \varepsilon - D_{11} - D_{\emptyset,11} & -D_{12} - D_{\emptyset,12} \\ 0 & 0 & 0 & -D_{21} - D_{\emptyset,21} & \varepsilon - D_{22} - D_{\emptyset,22} \end{pmatrix} \quad (\text{VI.3.16})$$

Die Reihenfolge der Basiselemente ist nach Gl.(VI.2.26) als $H_0^{(0)}$, $c_0^\dagger$, $c_0^\dagger \hat{b}_{0,1}^\dagger$, $c_0^\dagger \hat{b}_{0,2}^\dagger$, $c_0^\dagger \hat{b}_{0,1}$ und $c_0^\dagger \hat{b}_{0,2}$ festgelegt. Führende Nullzeilen und -spalten durch verschwindende Kommutatoren werden unterdrückt. Der Block der Matrix $\mathbf{ad}(H_+^{(0)})$ für die Abbildung von $\mathcal{B}_0^{(0)}$ (Zelle 0) auf $\mathcal{B}_0^{(1)}$ (Zelle 1) lautet:

$$\mathbf{ad}(H_+^{(0)})_{0 \rightarrow 1} = \begin{pmatrix} \varepsilon_{0 \rightarrow 1} & g_{1,0 \rightarrow 1} & g_{2,0 \rightarrow 1} & g_{1,0 \rightarrow 1} & g_{2,0 \rightarrow 1} \\ g_{1,0 \rightarrow 1} & 0 & \varepsilon_{0 \rightarrow 1} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \varepsilon_{0 \rightarrow 1} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{VI.3.17})$$

Der Block für Abbildungen von Zelle 1 nach Zelle 0 ist analog gebildet. Auf eine Notation wird verzichtet, da das zu bildende Matrixelement $\mathbf{ad}(0+)$ gleich $\mathbf{ad}(1-)$ (bei nicht rein reellen Werten von $\mathbf{ad}(0+)$ das konjugiert komplexe) ist.

Die wesentlichen Größen, die die Physik dieses Beispiels bestimmen, sind

- ϵ , g_1 , g_2 und $D_{..}$ auf der Zelle 0. Sie legen die Form des Erzeugungsoperators der elementaren Anregung fest.

- $\epsilon_{0 \rightarrow 1}$, $g_{1,0 \rightarrow 1}$ und $g_{2,0 \rightarrow 1}$ als die Größen, die die Übergangsstärke bestimmen.

Parametrisierung des Modells. Bereits in diesem einfachen Beispiel existieren viele Freiheitsgrade. Um diese einzuschränken, wurde von Werten für die Parameter ϵ und $D_{..}$ ausgegangen, die nahe am Modell für H/Ni(110) liegen. Für ϵ wurde -2000 meV gewählt, die $D_{..}$ wurden so festgelegt, daß sich eine Frequenz von 10 meV für die Moden in der Zelle ergab, wobei die Masse von Ni-Atomen für die Masse der Atome in der Zelle zugrunde gelegt wurde.

Die Übergangselemente $\epsilon_{1 \leftrightarrow 0}$ sind willkürlich mit -200 meV angesetzt worden, also dem 0.1-fachen des Wertes ϵ auf der Zelle selbst. Der gleiche Skalierungsfaktor ist bei der Bestimmung der $g_{1,1 \leftrightarrow 0}$ etc. aus den g_1 etc. angewandt worden.

$$g_{1,0 \rightarrow 1} = 0.1 g_1 \quad (\text{VI.3.19})$$

$$g_{2,0 \rightarrow 1} = 0.1 g_2 \quad (\text{VI.3.20})$$

Es verbleiben die Größen g_1 und g_2 , die im Endeffekt die Substratatomauslenkungen festlegen und deren Einfluß auf die Dispersionsrelation untersucht werden soll.

Die Abhängigkeit der Dispersionsrelation von der Substratatomauslenkung. Es sind hier zwei grundlegende Möglichkeiten (Abb. 73) zu unterscheiden:

- i) Die Auslenkungen der Substratome 1 und 2 sind gleichphasig (z.B. werden beide in (+y)-Richtung senkrecht zur Kette ausgelenkt).
- ii) Die Auslenkungen der Substratome 1 und 2 sind gegenphasig.

Die Konsequenzen aus (i) und (ii) beim Übergang des Adsorbats aus einer Zelle in die nächste sind klar. Beim Fall (i) stimmen die Auslenkungen der aufeinander

abgebildeten Atome 2 aus Zelle 0 und 1 aus Zelle 1 überein, (ii) verlangt die Umkehrung der Auslenkung des betreffenden Substratoms.

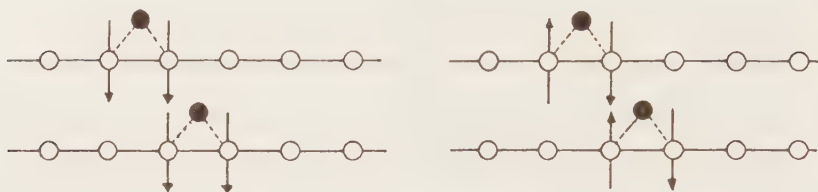


Abb. 73: Gleichphasige und gegenphasige Auslenkung der Substratome in der Zelle.

Beide Fälle wurden modelliert, wobei für (i)

$$g_1 = g_2 = g \quad (\text{VI.3.20})$$

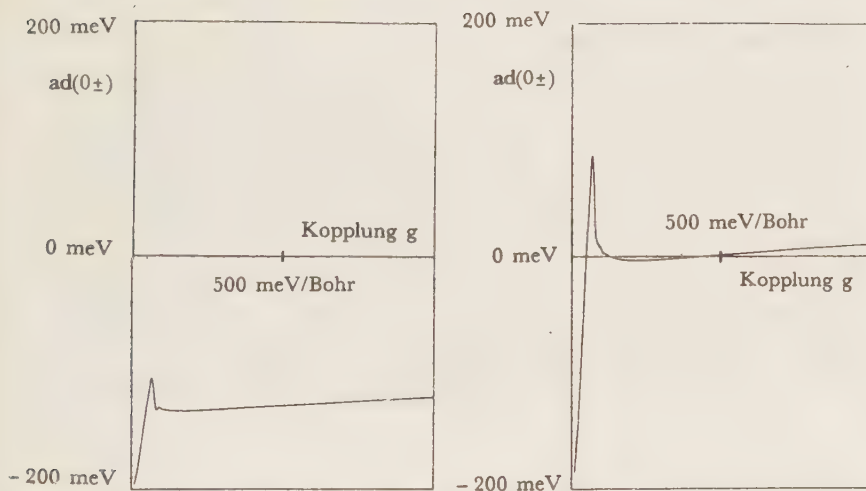
sowie für (ii)

$$g_1 = -g_2 = g \quad (\text{VI.3.21})$$

gesetzt und die g -Abhängigkeit der Dispersionrelationen untersucht wurden. Dazu wurde der Erzeugungsoperator der elementaren Anregung durch numerische Diagonalisierung der Matrix für $\text{ad}(H_0^{(0)})$ (Gl.VI.3.16) gebildet und $\text{ad}(0\pm)$ mit Hilfe von Gl.(VI.3.5) gewonnen. Das Verhalten für $\text{ad}(0\pm)$ bei gleichphasiger Weitergabe (i) der Substratomauslenkungen ist in Abb. 74 gezeigt.

Man erkennt in der Abbildung, daß zwar zuerst eine Verkleinerung des Übergangsmatrixelements stattfindet, dann aber eine Sättigung eintritt. Zu erklären ist das damit, daß bei sehr kleinen g -Werten der Übergang $0 \rightarrow 1$ nur den Transport des Adsorbats erfordert, da die durch g bedingten Substratomauslenkungen ebenfalls klein sind. Werden diese Auslenkungen größer, so bedingt die Notwendigkeit ihrer zusätzlichen Weitergabe von 0 nach 1 die Abnahme der Übergangsgröße $\text{ad}(0\pm)$. Bei weiterer Zunahme von g kommt es nur noch zu einer Verschiebung der Anteile von $\text{ad}(0\pm)$, die auf das Adsorbat

Abb. 74,74: Einfluß der gleichphasigen (links) und gegenphasigen (rechts) Substratatomauslenkung auf $ad(0\pm)$.



zurückgehen zugunsten der Anteile, die auf den Einfluß der adsorbatinduzierten Substratverzerrung zurückzuführen sind. Da beide Anteile gleiches Vorzeichen besitzen, bleibt die Summe annähernd gleich und erzeugt auf diese Weise die beobachtete Sättigung.

Völlig anders ist das Bild im Fall (ii)(Abb. 75). Zuerst nimmt $ad(0\pm)$ rapide ab. Es besitzt nach einem Nulldurchgang mit weiterem Ansteigen von g zuerst nur kleine Werte, um dann bei sehr starker Kopplung des Adsorbats an die Substratauslenkungen (hohe g -Werte) wieder zu steigen. Was hier beobachtet wird, ist die Konkurrenz der Ausbreitung des Adsorbats – die Gleichphasigkeit beim Übergang erfordert – mit der Ausbreitung der adsorbatinduzierten Verzerrung des Substrats, die Gegenphasigkeit beim Übergang bedingt. Bei Nulldurchgängen ist die Konkurrenz um die Fortpflanzung zwischen Adsorbat und Substrat so stark, daß eine Ausbreitung unmöglich ist.

Die Dispersionsrelation. Die Dispersionsrelation $E(q)$ aus Gl.(VI.3.9) für dieses einfache Modell ergibt

$$E(q) = E_0 + 2 \cos(ql) \text{ ad}(0\pm) \quad (\text{VI.3.22})$$

mit l als dem Abstand zweier Zellen, q der Wellenzahl und E_0 als der Energie des Grundzustandes. Sie ist in den Abb. 76 (i) und 77 (ii) für mehrere Werte von g gezeigt. Im Fall von (i) erkennt man die gleichphasige Weitergabe der Anregung an der nur wenig beeinflussten Dispersionsrelation. Bei (ii) jedoch zeigt sich ein sehr deutliches Abflachen der Dispersionskurve, wobei für manche Kopplungswerte g sogar optische Äste auftreten. In der Deutung der durch das Substrat verursachten Änderung der Dispersionsrelation mit einer effektiven Masse des Adsorbats entsprechen die optischen Äste einer negativen Masse.

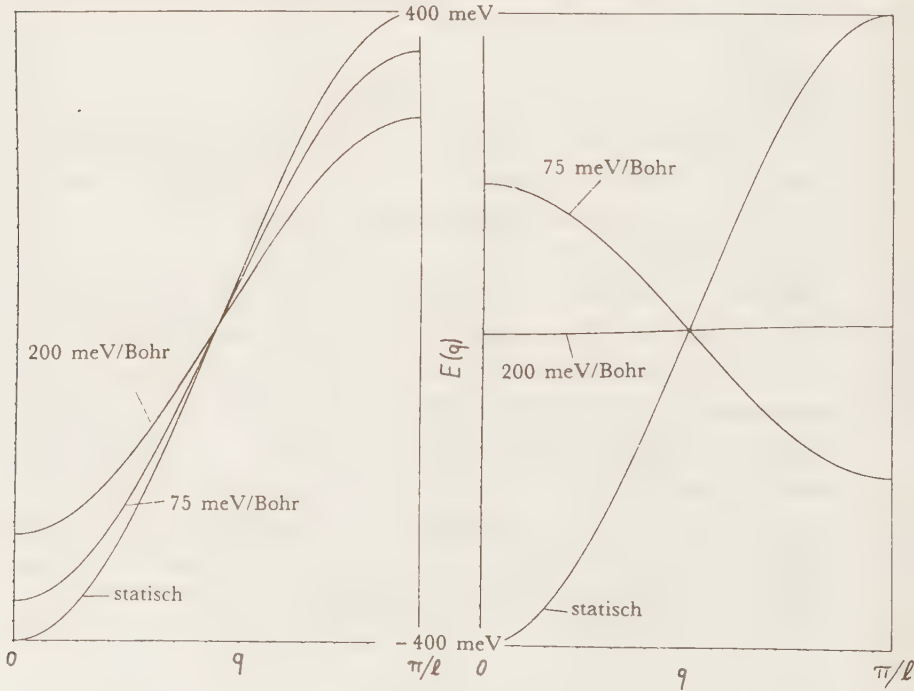


Abb. 76,77: Die Dispersionsrelation für die Fälle (i) und (ii) bei verschiedenen Kopplungskonstanten. Erläuterungen im Text.

Schlußfolgerungen. Die Bewegung eines Teilchens hängt in unserem Modellsystem wesentlich davon ab, ob das Teilchen sein selbsterzeugtes Verzerrungsfeld mitschleppen muß oder nicht. Bewirkt dieses Mitziehen der Störung des Substrats im günstigsten Fall nur eine Erschwerung des Transports (i), die mit einer erhöhten effektiven Masse für Adsorbat plus Feldanteil in Verbindung gebracht werden kann, so zeigt sich im Fall (ii) ein interessantes neues Phänomen. Hier kann es vorkommen, daß sich die Fortpflanzung des Systems Adsorbat + Feld durch Unverträglichkeit von adsorbatvermitteltem und substratvermitteltem Anteil (ähnlich wie bei der Totalreflexion einer Welle durch Interferenz) völlig verbietet. Das Auftreten von negativen effektiven Massen findet seine Erklärung darin, daß der Übergang zwischen Zellen hier nicht mehr vom gleichphasigen Hüpfen des Adsorbats sondern durch das einen Phasensprung verlangende Weitertransportieren des adsorbatinduzierten Felds dominiert wird.

VI.4. Resultate der Bandstrukturechnung

Allgemeines. Die Berechnungen der Größen für die zweite Quantisierung der Operatoren H_i^{Zelle} und $H_{ij}^{\text{Zelle-Zelle}}$ für das System H/Ni(110) wurde mit den selbstkonsistent errechneten Wellenfunktionen aus Kap.V.3 vorgenommen. Zusätzlich wurden 4 diffusere Orbitale (mit quasi-statischem Verhalten bezüglich der Kopplung zum Substrat) eingesetzt, um die Basis zu komplettieren. Zwischenergebnisse, wie etwa die explizite Form der Superoperatormatrixelemente werden nicht präsentiert. Zu beachten ist, daß bei der Aneinanderreihung der Oberflächenzellen die Substratatome doppelt auftauchen. So entsprechen sich die Atome

$$1 (\text{Zelle } 0) = 3 (\text{Zelle } -x) = 2 (\text{Zelle } -y)$$

$$2 (\text{Zelle } 0) = 1 (\text{Zelle } +y) = 4 (\text{Zelle } -x)$$

$$3 (\text{Zelle } 0) = 1 (\text{Zelle } +x) = 4 (\text{Zelle } -y)$$

$$4 (\text{Zelle } 0) = 3 (\text{Zelle } +y) = 2 (\text{Zelle } +x)$$

$$5 (\text{Zelle } 0) = 7 (\text{Zelle } -x) = 6 (\text{Zelle } +x)$$

$$6 (\text{Zelle } 0) = 5 (\text{Zelle } -x)$$

$$7 (\text{Zelle } 0) = 5 (\text{Zelle } +x)$$

Dispersionsrelationen für Wasserstoff auf Ni(110) mit Berücksichtigung des adsorbatinduzierten Verzerrungsfeldes. Es wurden Rechnungen innerhalb der zweidimensionalen Brillouin-Zone für die Dispersion in Richtung von [001] und [1T0] durchgeführt. Für [001], der Richtung senkrecht zu den Gräben auf der Ni(110)-Oberfläche, konnte keine Wellenvektorabhängigkeit festgestellt werden. In dieser Richtung ist, bedingt durch die Struktur der Oberfläche, erstens die durch die Ni-Reihen dargestellte Potentialbarriere zu überwinden, zweitens sind die Abstände der Zentren der Oberflächenzellen hier größer als in der Grabenrichtung. Beides zusammen verhindert die Ausbildung einer ausgeprägten Bandstruktur in [001]. Die Bandstruktur für die Grabenrichtung ist in den folgenden Abb. 78 bis 83 aufgetragen.

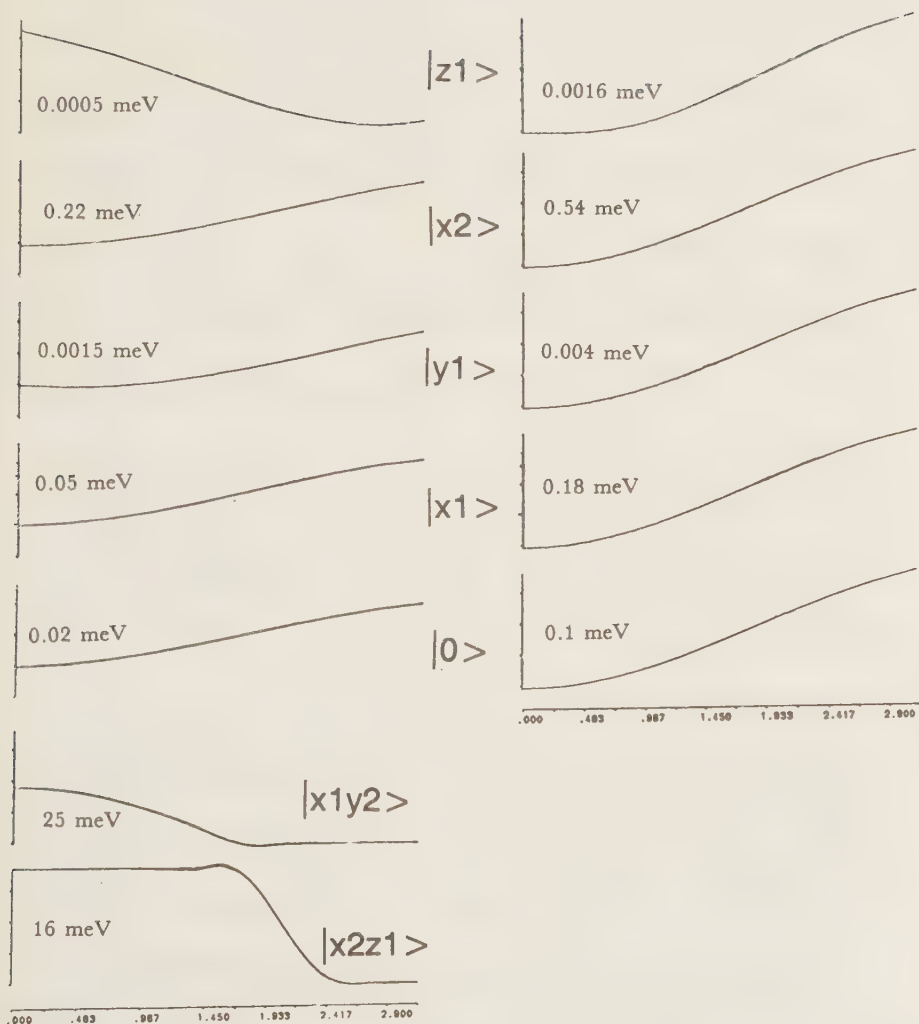


Abb. 78,88: Dispersionrelationen H/Ni(110), links dynamisch, rechts statisch.
Erläuterungen im Text.

Die ersten zwei Bänder zeigen ein kosinusartiges Verhalten mit erwartungsgemäß geringen Bandbreiten von 0.02 meV für $|0\rangle$, den Grundzustand, und 0.05 meV für die erste Anregung $|x1\rangle$.

Eine geringe Abweichung vom kosinusförmigem Verhalten zeigt der Zustand $|y1\rangle$ mit einer Bandbreite von 0.0015 meV. Die geringe Dispersion ist der stärkeren Lokalisierung in der x - Richtung ($[1\bar{1}0]$) zuzuschreiben, die den Übergang in die nächste Zelle erschwert. Die Abweichung von der idealen Kosinusform ist durch die Verschiebungen der einzelnen SCF - Zustände gegenüber dem Zentrum der Oberflächenzelle bedingt.

In der energetischen Reihenfolge schließt der Zustand $|x2\rangle$ mit einer durch sein diffuseres Erscheinungsbild in Grabenrichtung stärkeren Dispersion von 0.22 meV an.

Der erste "optische" Ast zeigt sich in Gestalt des Zustands $|z1\rangle$. Seine sehr geringe Breite von 0.0005 meV trägt der Tatsache Rechnung, daß die Matrixelemente für das durch das statische Potential vermittelte Tunneln in die nächste Zelle klein ausfallen, was wiederum durch die stärkere Erstreckung des Zustands von der Metalloberfläche weg (aus dem Bereich des statischen Potentials heraus) bedingt ist. Damit gewinnt für $|z1\rangle$ das substratvermittelte Tunneln die Oberhand. Der für die Weitergabe der z - Verschiebung der Gleichgewichtslage von Atom 5 (vgl. Tabelle 10) notwendige Phasensprung von 180° führt somit zur Umkehrung der Dispersionsrelation.

Ein interessantes Verhalten zeigen die beiden höher angeregten Zustände $|x2z1\rangle$ ($E_{Ad} = 2486$ meV) und $|x1y2\rangle$ ($E_{Ad} = 2471$ meV). Sie liegen energetisch nahe beieinander und besitzen mit 16 meV ($|x2z1\rangle$) und 25 meV ($|x1y2\rangle$) eine sehr große Bandbreite, die zu einer energetischen Überkreuzung führte. Abb. 83 zeigt die durch die Wechselwirkung der Zustände aufgehobene Überkreuzung.

Vergleich der Dispersionsrelation für korrelierte Adsorbat - Substratbewegung mit der Dispersionsrelation für ein starres Substrat. Es wurde zum Vergleich eine Rechnung unter Ausschluß der Substratbewegung mit den Wellenfunktionen des statischen Potentials durchgeführt. Die Resultate sind in den Abb. 84 bis 88 den Kurven aus Abb. 78 bis 82 gegenübergestellt worden. Vergleichbar sind nur die

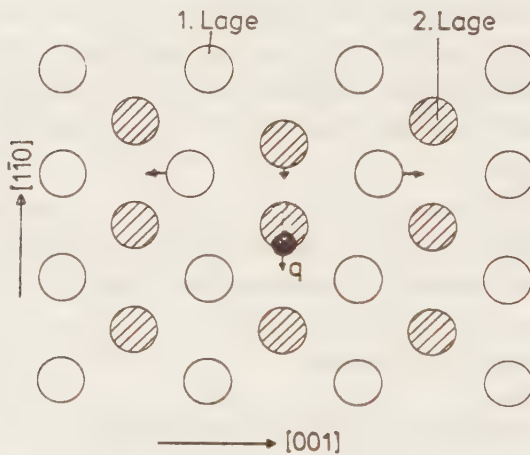
Bandbreiten, da die Adsorptionsenergien der statischen Wellenfunktionen bei anderen Werten liegen als im nichtstatischen Fall. Es fällt sofort auf, daß alle statischen Kurven eine stärkere Dispersion besitzen. Am größten erscheint dieser Unterschied im Grundzustand mit 0.1 meV statisch gegen 0.02 meV (Faktor 5!), nimmt dann bei höheren Anregungen auf den Faktor 3–4 ab. Dies ist offensichtlich auf die Tatsache zurückzuführen, daß das Wasserstoffatom nicht mehr als quasi nacktes Atom, sondern als ein in ein Verzerrungsfeld gehülltes, größeres Teilchen wandert.

Der noch höhere Faktor für den Grundzustand erklärt sich daraus, daß der Zustand $|0\rangle$ im dynamischen Fall stärker lokalisiert als im statischen Fall ist (vgl. Abb. 52 und 53). Dieser Unterschied der Wellenfunktionen verliert sich jedoch bei höheren Anregungen; die statischen und dynamischen Wellenfunktionen werden sich bei höheren Anregungen immer ähnlicher.

Bild der Grundzustandswellenfunktion für den Operator H_{prim} am Γ -Punkt. Die Abbildung 89 zeigt das Ergebnis der Rechnungen aus Kap.V. und Kap.VI. für den Wellenvektor 0 (Γ -Punkt) in der Brillouin-Zone. Die Nickelatome werden dabei vom Wasserstoffatom weggeschoben. Der Adsorptionsplatz des Wasserstoffatoms zeigt, wie von Ibach [49] vorausgesagt, nur noch Spiegelsymmetrie zu $[1\bar{1}0]$.

Vergleich mit anderen Rechnungen und mit dem Experiment. Direkte Messungen an dem System H/Ni(110) liegen leider nicht vor. Die wenigen vorhandenen Daten beziehen sich auf H/Ni(100) und H/Ni(111) [35]. Genauere Messungen für Bandbreiten liegen zudem nur am mehr untersuchten System H/W(110) vor [42], einem kubisch raumzentrierten Metall. Für das H/Ni-System werden Bandbreiten für die tiefsten Zustände postuliert [96], die im Bereich unter 1 meV liegen, was mit den hier präsentierten Rechnungen nur bestätigt werden kann. Die Rechnungen von Nørskov [38] zu diesen Systemen (H/Ni(100), H/Ni(111)) ergeben nach seinen eigenen Angaben zu breite Bänder für die Dispersion; ein Umstand, der durch die Berücksichtigung der Substratbewegung gebessert werden könnte (Nørskov [38] rechnet mit einem starren Substrat).

Abb. 89: Momentbild der Oberfläche mit tunnelndem Adsorbat am Γ - Punkt



Verglichen mit Bandbreiten für Wasserstoff auf W(110), die nach Whaley, Nitzan und Gerber [42] in der Größenordnung von 10^{-9} meV liegen, nehmen sich die hier berechneten Bandbreiten von 10^{-2} noch gewaltig aus. Zu bedenken ist jedoch, daß Wolfram ein kubisch raumzentriertes Gitter aufbaut. Auf der (110)-Oberfläche dieses Metalls existieren keine derartigen offenen Gräben wie bei Nickel. Damit sollte die Bandstruktur von H/W(110) eher mit der Dispersion H/Ni(110) in $[001]$ verglichen werden; hier ist, wie bereits oben erwähnt, keine Dispersion in nennenswertem Ausmaß ($< 10^{-10}$ meV) gefunden worden.

Selbstverständlich ist ein Vergleich von Ergebnissen für verschiedene Metalle und Oberflächen gefährlich. Es gibt jedoch ein interessantes und systemunabhängigeres Faktum als die Absolutwerte der Dispersion. Alle Autoren sind sich einig, daß zur Beschreibung der Diffusion von H die 4-8fache Wasserstoffmasse als effektiver Masse eingesetzt werden muss. Nitzan et al. [42] erhalten die experimentellen Werte der Diffusionskonstante bei einer effektiven Masse des Wasserstoffatoms von 5.5 amu! In der vorliegenden Dissertation ergibt sich dieser Wert zwanglos aus der Behandlung des Diffusionsvorgangs als korrelierte Adsorbat - Substratbewegung.

Tabelle 12: Effektive Massen

Zustand	$ 0\rangle$	$ X1\rangle$	$ Y1\rangle$	$ X2\rangle$	$ Z1\rangle$
Masse	5.0	3.6	2.7	2.45	3.2

VII. Zusammenfassung

Die Aufgabenstellung der Arbeit. Aufgabe und Inhalt dieser Untersuchung ist die Behandlung eines Teilaspekts der Wechselwirkung eines Gasatoms mit der Oberfläche eines Festkörpers. Der behandelte Teil des Gesamtproblems Gasteilchen/Festkörperoberfläche umfaßt die Beschreibung des nahe vor der Oberfläche lokalisierten Gasteilchens (Adsorbat) in Wechselwirkung mit den obersten Schichten des Kristalls. Dieses reduzierte System ohne Berücksichtigung der Streuzustände des Gasteilchens und den elementaren Anregungen des Kristallvolumens wird im Operator der Oberflächenzone H_{prim} erfaßt. Im Mittelpunkt steht dort die korrelierte Bewegung des aus Adsorbat- und Substratomen bestehenden Systems. Dabei werden die Substratdeformationen, die durch das Adsorbat auf der Oberfläche des Festkörpers induziert werden, sowie deren Rückwirkung auf das Adsorbat behandelt. Die Ausbreitung des Systems, bestehend aus dem adsorbierten Teilchen und der durch das Teilchen verursachten Deformation, entlang der Oberfläche werden ebenfalls studiert.

Der erste zur Durchführung dieser Aufgabe notwendige Schritt besteht in der Entwicklung eines Formalismus zur Beschreibung der korrelierten Adsorbat-Substratbewegung. Der zweite Schritt umfaßt die Modellierung und Lösung eines konkreten Adsorbat-Substratsystems für einen lokalen Oberflächenbereich, worauf sich die Behandlung der Ausbreitung der Anregung entlang der Oberfläche anschließt.

Der benutzte Formalismus. Der in dieser Untersuchung vorgestellte Formalismus spannt den Bogen von den elektronischen Eigenschaften des Adsorbats und des Substrats ausgehend bis hin zur Behandlung der korrelierten Kernbewegungen des Adsorbats und der Substratome auf der gesamten Oberfläche des Substrats. Die Berechnung der Potentialhyperfläche für die Kernbewegungen erfolgte damit erstmals direkt aus den elektronischen Eigenschaften des Systems und wurde mit einem vorhandenen *spin-unrestricted*-Hartree-Fock-Verfahren durchgeführt.

Der Formalismus zur Beschreibung der korrelierten Kernbewegungen Adsorbat - Substrat in der Oberflächenzelle des Systems wurde auf der Grundlage bereits bekannter Modelle für die lineare Kopplung des Adsorbats an die Phononen des Substrats entworfen (Kopplung erster Ordnung). Völlig neu entwickelt wurde die Einbeziehung der Kopplungsterme zweiter Ordnung zu den Phononen des Substrats und deren selbstkonsistente Behandlung. Auf die oft benutzte Vereinfachung des Systems durch Reduzierung auf eindimensionale Modelle wurde in dieser Untersuchung verzichtet und statt dessen mit einem echten dreidimensionalen Modell gearbeitet.

Der Formalismus, der die Ausbreitung der korrelierten Bewegungen von Adsorbat und Substrat auf der Oberfläche beschreibt, wurde ebenfalls völlig neu entwickelt. Er arbeitet auf der Basis eines Superoperatorformalismus und bietet gegenüber der Behandlung im Schrödingerbild eine wesentlich einfachere Beschreibung der Ausbreitung des Adsorbats und adsorbatinduziertem Verzerrungsfeld längs der Oberfläche.

Resultate bei der Lokalisierung des Adsorbats in einer Oberflächenzelle. Bei den durchgeführten Rechnungen wurde an verschiedenen Adsorbat/Substratsystemen der Einfluß der Relaxation der Substratome auf die effektiven Potentialflächen studiert. Hier erwiesen sich die oft zur Modellierung des Adsorbat - Substratpotentials benutzten additiven Zweiteilchenpotentiale als völlig ungeeignet. Korrektere Vielteilchenpotentiale führen im Verein mit der Relaxation des Substrats zu weniger korrigierten und weicheren Potentialflächen zwischen Gasteilchen und Oberfläche, als bei einem starren Substrat zu erwarten wären.

Die Rechnungen mit dem entwickelten SCF - Formalismus für die korrelierte Adsorbat - Substratbewegung beweisen die eminente Wichtigkeit der neu eingeführten Phononankopplung zweiter Ordnung. Die im Experiment beobachtete Rekonstruktion im H/Ni(110) - System zu einer (1x2) - H/Ni(110) - Struktur könnte nach den in dieser Untersuchung durchgeführten Rechnungen durch weiche, erst vom Adsorbat induzierte Substratmoden, entscheidend begünstigt werden; eine rein lineare Phononankopplung scheint zur Beschreibung dieser Rekonstruktion nicht ausreichend zu sein.

Der Mechanismus der (1×2) -Rekonstruktion der Ni(110)-Oberfläche konnte mit der hier benutzten Methode aus den elektronischen Eigenschaften des Substrats und des Adsorbats in fast quantitativer Weise aufgeklärt werden. Zu beachten ist dabei jedoch, daß der Bedeckungsgrad der Oberfläche im Experiment etwa 1.5 Monolagen Wasserstoff beträgt, während in der hier benutzten Modellierung des Systems ein Bedeckungsgrad schwer definierbar ist. Das gleiche ist von den aus HREELS-Messungen (Ibach,[49]) erschlossenen Schwingungsformen der die Rekonstruktion vermittelnden weichen Substratmode und deren Schwingungsfrequenz zu sagen. Die aus diesen unlängst durchgeführten Messungen vorhergesagte Symmetrie des Adsorptionsplatzes für das Wasserstoffatom bei (1×2) -Rekonstruktion stimmt mit der in dieser Untersuchung gefundenen Symmetrie überein (Spiegelebene in $[1\bar{1}0]$ durch die Gräben der Nickelreihen, das H-Atom ist gegenüber dem Zentrum der Oberflächenzelle in *long-bridge*-Richtung verschoben).

Die Ausbreitung der korrelierten Adsorbat-Substratbewegung auf der Oberfläche.

Den wesentlichen Einfluß der Korrelation zwischen dem Adsorbat und den Substratatomen auf die Beweglichkeit des sich längs der Oberfläche bewegendes Wasserstoffatoms zeigen die durchgeführten Bandstrukturrechnungen. Die Diskrepanz zwischen der beobachteten und der aus Tunnelrechnungen zwischen verschiedenen Oberflächenzellen vorhergesagten Beweglichkeit des Adsorbats führte dazu, daß dem Adsorbat eine zum Teil wesentlich von der echten Masse abweichende "effektive" Masse zugeschrieben wurde. Das Konzept einer effektiven Masse kann verstanden werden, wenn die Beschränkung eines starren Substrats als Untergrund, auf dem die Bewegung des Adsorbats stattfindet, fallengelassen wird. Die Ausbreitung des Wasserstoffatoms mit seinem selbsterzeugten Verzerrungsfeld läßt sich hier in einen adsorbatvermittelten und einen substratvermittelten Anteil aufspalten. Aus der Konkurrenz zwischen diesen Anteilen erklären sich alle Stufen von der behinderten Ausbreitung über völligen Unterbindung der Fortpflanzung bis hin zur Umkehrung der Dispersionsrelation (negative effektive Masse), je nachdem welcher der Anteile dominiert.

Die durchgeführten Rechnungen am H/Ni(110)-System zeigen gute Ver-

träglichkeit mit den allerdings nur spärlich vorhandenen experimentellen Daten. Der Vergleich zu einer Bandstrukturrechnung mit starrem Substrat resultiert in einer veränderten Beweglichkeit des Adsorbats, die wiederum durch Einführung einer effektiven, ca. 5fachen Adsorbatmasse zu den Ergebnissen der Ausbreitung der korrelierten Adsorbat - Substratbewegung führte; eine Massenvergrößerung, wie sie in Rechnungen von verschiedenen Autoren im Fall eines starren Substrats tatsächlich gefordert wird.

Abschließende Bemerkungen. Die mit dem entwickelten Formalismus erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß der Weg vom elektronischen Problem bis hin zur Beschreibung der korrelierten Bewegung von Adsorbat und Substrat gangbar ist. Zu einer vollständigen Lösung der Gasteilchen - Oberflächenkopplung gehörte allerdings noch die Ankopplung der Oberflächenzone an das Kontinuum der Streuzustände des Gasteilchens und die Einbeziehung des Substratinneren als Energiereservoir. Diese Erweiterungen ermöglichen die Behandlung des Komplexes Gasteilchen - Substrat mit Übergängen zwischen verschiedenen Zuständen des Systems bei Energieerhaltung. Eine derartige Erweiterung ermöglichte die Beschreibung des Gesamtsystems in einem konsistenten Bild und bleibt der zukünftigen Forschung vorbehalten.

Literaturverzeichnis

- [1] G.A.Somorjai: Chemistry and Physics of Solid Surfaces V, Springer Series Chemical Physics 35, 1 (1984)
- [2] P.H.Citrin: J. Phys. Colloq. 47, 437 (1986)
- [3] T.Engel und K.H.Rieder: Structural Studies of Surfaces with Atomic and Molecular Beam Diffraction, Springer Tracts in Modern Physics 91 (1980)
- [4] F.M.Hoffman: Surf.Sci. Rep. 3, 107 (1983)
- [5] H.Ibach and D.L.Mills: Electronic Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations, Academic Press, New York (1982)
- [6] G.Doyen: Structural and Dynamical Aspects of Adsorption and Desorption, Springer Series Topics in Current Physics, 43, 301 (1987)
- [7] P.M.Marcus and F.Jona: Appl. Surf. Sci. 11/12, 20 (1982)
- [8] J.M.Harne, S.C.Yerker and D.R.Miller: Surf.Sci. 93, 47 (1980)
- [9] K.Rieder und W.Stocker: Phys.Rev.Letters 52, 352 (1984)
- [10] K.H.Rieder and W.Stocker: Surf.Sci. 164, 55 (1985)
- [11] J.Harris, A.Liebsch: Phys.Rev.Letters 49, 341 (1982)
- [12] K.H.Rieder and W.Stocker: Phys.Rev. B31, 3392 (1985)
- [13] B.F.Mason, K.M.Greer, B.F.Williams: Surf.Sci. 130, 288 (1983)
- [14] D.Auerbach, C.A.Becker, J.P.Cowin, L.Wharton: Appl.Phys. 14, 141 (1977)
- [15] J.A.Barker and D.J.Auerbach: Surf.Sci.Rep. 4, 1 (1985)

- [16] J.E.Hurst, C.A.Becker, J.P.Cowin, K.C.Janda, L.Wharton and D.J.Auerbach:
Phys.Rev.Letters 43, 1175 (1979)
- [17] S.Glasstone, K.J.Laidler, H.Eyring: Theory of Rate Processes McGraw Hill,
NewYork (1941)
- [18] A.Galway: Advan. Catalysis 26, 247 (1977)
- [19] J.A.Barker, A.M.Horlacher, P.J.Estrup: J.Vac.Sci.Technol. 20, 536 (1982)
- [20] R.W.Hockney and J.W.Eastwood: Computer Simulation Using Particles,
McGraw – Hill, New York (1981)
- [21] J.A.Barker, D.R.Dion and R.P.Merril: Surf.Sci. 95, 15 (1980)
- [22] S.A.Adelman: Advan.Chem.Phys. 44, 143 (1980)
- [23] J.C.Tully: Acc.Chem.Res. 14, 188 (1981); Surf.Sci. 111, 461 (1981)
- [24] N.Crisa: Dissertation, München (1988)
- [25] J.L.Beeby: J.Phys.C 5, 3438 (1972); 3457 (1972)
- [26] B.Bendow, S.C.Ying: Phys.Rev. B7, 622 (1973); 637 (1973)
- [27] D.Kumamoto, R.Silbey: J.Chem.Phys. 75, 5164 (1981)
- [28] J.E.Lennard – Jones, A.F.Devonshire, C.Strachan: Proc.Roy.Soc. A150, 442,
456 (1935); A158, 6; 29; 37 (1936), A158, 242; 253; 269 (1937)
- [29] F.O.Goodman, N.Garcia: Phys.Rev. B20, 813 (1979);
W.Brenig: Z.Phys. B36, 227 (1980)
- [30] D.A.Micha: J.Chem.Phys. 74, 2054 (1981)
- [31] G.Armand, J.R.Manson: Phys.Rev.Letters 53, 1112 (1984)
- [32] Y.W.Lin und S.Adelman: J. Chem. Phys. 68, 9 (1978)

- [33] R.DiFoggio and R.Gomer: Phys.Rev. B25, 3490 (1982)
- [34] K.Christmann, R.J.Behm, G.Ertl, M.A.van Hove and W.H.Weinberg:
J.Chem.Phys. 70, 4168 (1979)
- [35] W.Ho, N.J.DiNardo and E.W.Plummer: J.Vac.Sci.Technol. 17, 134 (1982)
- [36] G.Wahnström: Phys.Rev. B33, 1020 (1986)
- [37] A.Messiah: Quantenmechanik, Bd.1, W.de Gruyter, New York, 213 (1976)
- [38] M.J.Puska, R.M.Nieminen, M.Maninen, B.Chakraborty, S.Holloway und
J.K.Nørskov: Phys. Rev. Letters 51, 1081 (1983)
- [39] M.Tringides, R.Gomer:Surf.Sci. 166, 419 (1986)
- [40] K.A.Muttalib, J.Sethna: Phys.Rev. B32, 3462 (1985)
- [41] R.P.Feynmann and A.R.Hibbs: Quantum Mechanics and Path Integrals,
McGraw - Hill, New York (1965)
- [42] Whaley, Nitzan and Gerber: J.Chem.Phys. 84, 5181 (1986)
- [43] O.Madelung: Introduction to Solid State Theory, Solid State Sciences 2,
Springer Verlag Berlin, (1978)
- [44] P.Nordländer, S.Holloway and K.J.Nørskov: Surf.Sci. 136, 59 (1984)
- [45] P.J.Estrup and D.Anderson: J.Chem.Phys. 45, 2254 (1966)
- [46] P.J.Estrup: Phys.Rev.Letters 41, 1307 (1978)
- [47] J.N.Taylor and P.J.Estrup: J.Vac.Sci.Technol. 11, 244 (1974)
- [48] M.G.Cattania, V.Penka, R.J.Behm, K.Christmann und G.Ertl: Surf.Sci. 126,
382 (1983)
- [49] H.Ibach, S.Lehwald and B.Voigtländer: J.Elec.Spectr. 44, 263 (1987)

- [50] G.Binnig, H.Rohrer, Ch.Gerber and E.Weilsch: Phys.Rev.Letters 49, 57 (1982)
- [51] G.Binnig, Ch.Gerber, E.Stoll, T.R.Albrecht und F.Quate: Surf.Sci 189/190, 1 (1987)
- [52] T.S.Rahman, D.L.Mills, J.E.Black, J.M.Szeftel, S.Lehwald und H.Ibach: Phys. Rev. B30, 589 (1984)
- [53] A.Fasolino, G.Santoro and E.Tosatti: Surf.Sci. 125, 317 (1983)
- [54] D.Tománek, S.Mukherjee und K.H.Bennemann: Phys. Rev. B28, 665 (1983);
D.Tománek und K.H.Bennemann: Surf.Sci. 163, 503 (1985);
D.Tománek, H. - J.Brocksch und K.H.Bennemann: Surf.Sci. 138, L129 (1984);
H.J.Brocksch und K.H.Bennemann: Surf.Sci. 161, 321 (1985)
- [55] D.Spanjaard, M.C.Desjonquères: Phys.Rev. B30, 4822 (1984)
- [56] M.Born und K.Huang: Dynamical Theory of Cristal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 706 (1954)
- [57] G.P.Brivio und T.B.Grimley: J. Phys. C:Solid State Phys. 10, 2351 (1977)
- [58] [37] Bd.2, S270
- [59] J.K.Nørskov, N.D.Lang: Phys.Rev. B21, 2136 (1980)
- [60] J.Harris, A.Liebsch: J.Phys.C, 2275 (1982)
- [61] Y.Takada, W.Kohn: Phys.Rev.Letters 54, 470 (1985)
- [62] G.Doyen: Surf.Sci. 59, 461 (1976);
G.Doyen und G.Ertl: Surf.Sci. 65, 641 (1977);
G.Doyen und G.Ertl: J.Chem.Phys. 68, 5417 (1978);
F.von Trentini: Dissertation München (1984);
D.Drakova, G.Doyen and R.Hübner: submitted to J.Chem.Phys.

- [63] M.Wolfsberg und L.Helmholz, J.Chem.Phys. 20, 837 (1952)
- [64] M.J.S.Dewar: The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry, McGraw – Hill, (1969)
- [65] E.Clementi and C.Roetti, At. Data Nucl. Data Tables vol. 14 (1974)
- [66] P.J.Estrup, [1], S205.
- [67] T.S.Rahman and H.Ibach: Phys.Rev.Letters 54, 1933 (1985)
- [68] J.F.Cornwell: Group Theory in Physics, Vol.1. Techniques in Physics 7. Academic Press, 166 (1984)
- [69] G.Doyen und T.B.Grimley: Surf.Sci. 91, 51 (1980)
- [70] G.Doyen: Habilitationsschrift, München 1981.
- [71] [37], Bd.1, S391
- [72] [37], Bd.1, S227
- [73] G.Doyen: Surf.Sci. 89, 238 (1979)
- [74] H.Haken: Quantenfeldtheorie des Festkörpers. Teubner Verlag Stuttgart, 38 (1973)
- [75] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin: Solid State Physics, Holt – Saunders Editions, Tokyo, 659 (1981)
- [76] I.Shavitt: 'The method of Configuration Interaction' in: Methods of Electronic Structure Theory Vol.3, Edited by H.F.Schaefer III (Plenum,N.Y.1977)
- [77] M.Umehara: Phys.Rev. B33, 4245 (1986)
- [78] C.Cohen – Tannoudji, B.Diu, F.Laloe: Quantum Mechanics I, p344. John Wiley and Sons New York.

- [79] H.R.Schwarz: Methode der finiten Elemente. Teubner Studienbücher Mathematik, Stuttgart, 40 (1984)
- [80] Courant, Hilbert: Methoden der mathematischen Physik. 2. Auflage, Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag, 471 (1978)
- [81] J.Stoer: Einführung in die Numerische Mathematik I. 4. Auflage, Heidelberger Taschenbücher, Springer Verlag, 127 (1983)
- [82] S.E.Koonin: Computational Physics, The Benjamin/Cummings Publishing Company, 107 (1986)
- [83] J.H.Wilkinson: Linear Algebra and its Appl., 1, p409 (1968)
- [84] [79], S248
- [85] R.Zeppenfeld: Konferenzbeitrag DPG Innsbruck (1987)
- [86] D.Adams, L.E.Petersen und C.S.Sørensen: J.Phys.C 18, 1753 (1985);
M.L.Xu und S.Y.Tong: Phys. Rev. B 31, 6332 (1985);
R.J.Behm: private Mitteilung
- [87] R.F.Wallis: Progr. in Surf.Sci. 4, 233 (1973);
J.E.Black: Vibrations at Surfaces, Plenum Press; New York/London, 57 (1982)
- [88] G.Hämmerlin: Numerische Mathematik I, B.I. Hochschultaschenbücher, Mainz, 52 (1978)
- [89] R.Hübner und G.Doyen: Surf.Sci. 178, 813 (1986)
- [90] C.Caroli, B.Roulet und D.Saint – James: Phys. Rev. B18, 545 (1978)
- [91] D.Gorse, B.Salanon, F.Fabre, A.Kara, J.Perreau, G.Armand und J.Lapujoulade: Surf.Sci. 147, 611 (1984)

- [92] K.Christmann, F.Chehab, V.Penka und G.Ertl: Surf.Sci. 152, 356 (1985);
 K.Christmann, V.Penka, R.J.Behm, F.Chehab und G.Ertl: Solid State
 Commun. 51, 487 (1984)
 V.Penka, K.Christmann und G.Ertl: Surf.Sci. 136, 307 (1984);
- [93] G.Kleinle, V.Penka, R.J.Behm, G.Ertl and W.Moritz: Phys.Rev.Lett. 58,
 148 (1987)
- [94] in [68], Bd.2
- [95] Y.Alhassid and R.D.Levine, Phys.Rev.Lett. 54, 739 (1985)
- [96] S.Anderson, Chem.Phys.Lett. 55, 185 (1978)

Anhang 1: Verwendete Basisfunktionen der selbst-konsistenten Rechnung

Großer Basissatz für selbstkonsistente Rechnung

Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$	Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$
1	0	0	0	2	1	0	0
3	2	0	0	4	0	2	0
5	1	2	0	6	2	2	0
7	0	4	0	8	1	4	0
9	2	4	0	10	0	0	1
11	1	0	1	12	2	0	1
13	0	2	1	14	1	2	1
15	2	2	1	16	0	4	1
17	1	4	1	18	2	4	1
19	0	0	2	20	1	0	2
21	2	0	2	22	0	2	2
23	1	2	2	24	2	2	2
25	0	4	2	26	1	4	2
27	2	4	2	28	0	0	3
29	1	0	3	30	2	0	3
31	0	2	3	32	1	2	3
33	2	2	3	34	0	4	3
35	1	4	3	36	2	4	3

Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$	Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$
37	0	0	4	38	1	0	4
39	2	0	4	40	0	2	4
41	1	2	4	42	2	2	4
43	0	4	4	44	1	4	4
45	2	4	4	46	0	0	5
47	1	0	5	48	2	0	5
49	0	2	5	50	1	2	5
51	2	2	5	52	0	4	5
53	1	4	5	54	2	4	5
55	0	0	6	56	1	0	6
57	2	0	6	58	0	2	6
59	1	2	6	60	2	2	6
61	0	4	6	62	1	4	6
63	2	4	6	64	0	0	7
65	1	0	7	66	2	0	7
67	0	2	7	68	1	2	7
69	2	2	7	70	0	4	7

Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$	Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$
71	1	4	7	72	2	4	7
73	0	0	8	74	1	0	8
75	2	0	8	76	0	2	8
77	1	2	8	78	2	2	8
79	0	4	8	80	1	4	8
81	2	4	8	82	0	0	9
83	1	0	9	84	2	0	9
85	0	2	9	86	1	2	9
87	2	2	9	88	0	4	9
89	1	4	9	90	2	4	9

Die Benutzung nur gerader Funktionen in den y -Anregungen $[1\bar{1}0]$ erklärt sich daraus, daß der Operator eine Symmetriebrechung in dieser Richtung nicht unterstützt. D.h. eine Mischung von Funktionen verschiedener Parität findet nicht statt.

Der verkleinerte Basissatz

Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$	Nr	$ x\rangle$	$ y\rangle$	$ z\rangle$
1	0	0	0	2	1	0	0
3	2	0	0	4	0	2	0
5	1	2	0	6	2	2	0
7	0	0	1	8	1	0	1
9	2	0	1	10	0	2	1
11	1	2	1	12	2	2	1
13	0	0	2	14	1	0	2
15	2	0	2	16	0	2	2
17	1	2	2	18	2	2	2
19	0	0	3	20	1	0	3
21	2	0	3	22	0	2	3
23	1	2	3	24	2	2	3
25	0	0	4	26	1	0	4
27	2	0	4	28	0	2	4
29	1	2	4	30	2	2	4
31	0	0	5	32	1	0	5
33	2	0	5	34	0	2	5
35	1	2	5	36	2	2	5
37	0	0	6	38	1	0	6
39	2	0	6	40	0	2	6
41	1	2	6	42	2	2	6

Basisfrequenzen:

40.0 80.0 150.0

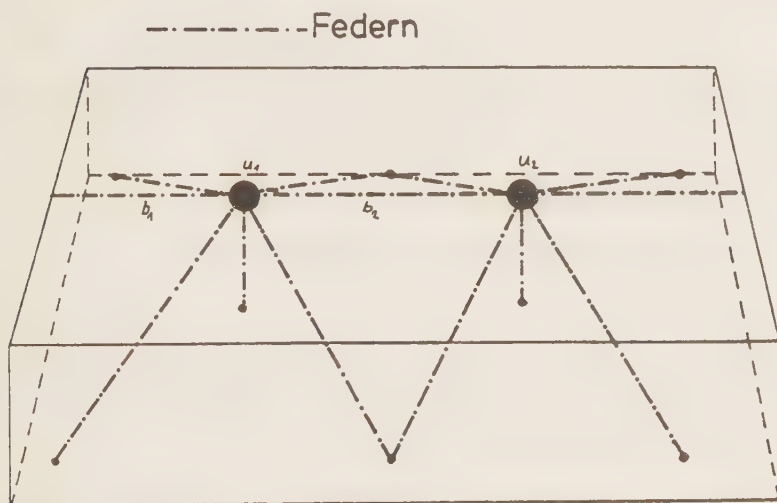
8.0 4.0 9.0

in [meV] für H/Ni(110)

in [meV] für He/Cu(110)

Anhang 2: Die Berechnung der Kraftkonstantenmatrix F aus den Federkonstanten

Abb. 90: 2-atomiges Modell mit Federn gekoppelter Substratatom zur Bestimmung der dynamischen Matrix



Betrachten wir als erstes die Kraft, die von der Feder b_1 auf das Atom u ausgeübt wird. Es steht b_1 für die (vektorielle) Erstreckung der Feder; u für die Auslenkung (vektoriell) des Atoms u . u_x , u_y und u_z sind als $(u_x, 0, 0)$, $(0, u_y, 0)$ und $(0, 0, u_z)$ zu verstehen.

Für die von b_1 auf u ausgeübte Kraft $f_{b_1, u}$ gilt:

$$\begin{aligned}
 f_{b_1, u} &= -A_{b_1} u_x - B_{b_1} (u_y + u_z) \\
 &= -A_{b_1}/(b_1)^2 b_1 (b_1 \cdot u_x) - B_{b_1}/(b_1)^2 b_1 \times [b_1 \times (u_y + u_z)] \\
 &= -A_{b_1}/(b_1)^2 (b_1 b_1^T) u_x - B_{b_1}/(b_1)^2 (B_1 B_1^T) (u_y + u_z)
 \end{aligned} \tag{A.1}$$

$(\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_1')$ ist das dyadische Produkt, und für $\mathbf{B}_1$ gilt:

$$\mathbf{B}_1 = \begin{pmatrix} 0 & -b_{1z} & b_{1y} \\ b_{1z} & 0 & -b_{1x} \\ -b_{1y} & b_{1x} & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{A.2})$$

A_{b_1} ist die effektive Kraftkonstante der Feder b_1 . Die zur Feder senkrechte Komponente der Kraft ist

$$B_{b_1}(\mathbf{u}_y + \mathbf{u}_z) = K_{b_1}[(b_1^2 + u_y^2 + u_z^2)^{3/2} - b_{10}]/(b_1^2 + u_y^2 + u_z^2)^{5/2} (\mathbf{u}_y + \mathbf{u}_z) \quad (\text{A.3})$$

Hier steht b_{10} für die Länge der Feder im entspannten Zustand. K_{b_1} ist die Kraftkonstante der Feder für diesen Zustand. Damit gilt:

$$B_{b_1} = K_{b_1} [1 - b_{10}/(b_1^2 + u_y^2 + u_z^2)^{3/2}] \quad (\text{A.4})$$

Für kleine Auslenkungen gilt die harmonische Näherung:

$$B_{b_1} = K_{b_1} [1 - b_{10}/b_1] \quad (\text{A.5})$$

Man sieht, daß B_{b_1} für die entspannte Feder verschwindet. Kräfte, für die diese Eigenschaft erfüllt ist, heißen Zentralkräfte. Die Kraftkonstantenmatrix $\Phi(b_1, u)$ für die Wirkung der Feder b_1 auf Atom u ergibt sich als:

$$\Phi(b_1, u) = -A_{b_1}/(b_1)^2 (\mathbf{b}_1 \mathbf{b}_1') - B_{b_1}/(b_1)^2 (\mathbf{B}_1 \mathbf{B}_1') \quad (\text{A.6})$$

Die anderen Kraftkonstantenmatrizen werden analog gebildet. Wegen "actio gleich reactio" gilt:

$$\Phi(u, v) = -\Phi(v, u) \quad (\text{A.7})$$

Die Zusammensetzung aller Federn und Atome liefert $\mathbf{F}$

$$\mathbf{F} = \begin{pmatrix} \sum_k \Phi(k, u) & \Phi(u, v) \\ \Phi(v, u) & \sum_k \Phi(k, v) \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

als 6x6-Matrix. Diese Matrix $\mathbf{F}$ (in analoger Weise für die größere

Oberflächenzelle) geht als die dynamische Matrix in die Berechnung der Normalmoden ein:

$$\mathbf{F} \mathbf{q} = \omega^2 \mathbf{q} \quad (\text{A.9})$$

mit

$$\mathbf{q} = \begin{pmatrix} \mathbf{u} \\ \mathbf{v} \end{pmatrix}, \quad (\text{A.10})$$

wobei die Masse m eines Metallatoms 1 gesetzt wird.

Anhang 3: Die Kommutatorrelationen zwischen den Basisoperatoren und den Hamiltonoperatoren aus Kap.VI.2.

Es werden hier nur die Endergebnisse der zu berechnenden Kommutatorrelationen angegeben, da eine Herleitung sehr aufwendig in der Darstellung ist, aber nur aus der wiederholten Anwendung der einfachen Regeln aus Kap.VI.2 besteht. Für die Nomenklatur verweise ich auf Kap.VI.2. Es gelten die folgenden Gleichungen.

$$[H_k^{\text{Zelle}} + H_\emptyset, c_k^\dagger] = \epsilon_k c_k^\dagger + \mathbf{g}_k^t (\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}}) c_k^\dagger + O_\perp \quad (\text{A.3.1})$$

$$[H_k^{\text{Zelle}} + H_\emptyset, c_k^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu^\dagger] = \epsilon_k c_k^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu^\dagger - c_k^\dagger \sum (D_\emptyset)_{\mu\nu} \hat{\mathbf{b}}_\nu^\dagger + O_\perp \quad (\text{A.3.2})$$

$$[H_k^{\text{Zelle}} + H_\emptyset, c_k^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu] = \epsilon_k c_k^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu + c_k^\dagger \sum (D_k + D_\emptyset)_{\mu\nu} \hat{\mathbf{b}}_\nu + (\mathbf{g}_k)_\mu c_k^\dagger + O_\perp \quad (\text{A.3.3})$$

$$[H_{+,km}, c_{\pm k}^\dagger] = \epsilon_{\pm,km} c_m^\dagger + \mathbf{g}_{\pm,km}^t (\hat{\mathbf{b}}^\dagger + \hat{\mathbf{b}}) c_m^\dagger + O_\perp \quad (\text{A.3.4})$$

$$[H_{+,km}, c_k^\dagger \hat{\mathbf{b}}_{\pm, \mu}^\dagger] = \epsilon_{\pm,km} c_m^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu^\dagger + O_\perp \quad (\text{A.3.5})$$

$$[H_{+,km}, c_k^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu] = \epsilon_{\pm,km} c_m^\dagger \hat{\mathbf{b}}_\mu + (\mathbf{g}_{\pm,km})_\mu c_m^\dagger d_{0\mu, \pm \nu} + O_\perp \quad (\text{A.3.6})$$

Lebenslauf

Name : Robert Hübner

Geburtsdatum/Ort : 14. 11. 1954, Hof in Bayern.

Staatsangehörigkeit : deutsch

Familienstand : ledig

Schulen : Grundschule, September 1961 bis Juli 1966.
Mathematisch – naturwissenschaftlich und Neusprachliches Gymnasium, Abitur am 21. 6. 1975.
Ausbildung im gehobenen Finanzdienst vom August 1975 bis April 1978.

Studium : Immatrikulation am 17. März 1978, Fakultät Physik der LMU München.
Diplomarbeit vom Februar 1983 bis Februar 1984 am Institut für Physikalische Chemie.
Erwerb des Diploms in Physik am 1. Juni 1984.

Promotion : Am Institut für Physikalische Chemie vom 1. Juli 1984 bis dato. Thema: Dynamik der Adsorbat – Oberflächenwechselwirkung.

